Ausgegeben am 15. September 1958

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR REINE UND ANGEWANDTE KOLLOIDWISSENSCHAFT
EINSCHLIESSLICH DER MAKROMOLEKULAREN SUBSTANZEN

Zur Zeit vereinigt mit den Kolloid-Beiheften. Organ f. d. Veröffentlichungen der Kolloid-Gesellschaft

UNIVERSITY OF HAWAII LIBRARY
OCT 22 '58

Herausgegeben von

F. HORST MÜLLER MARBURG/LAHN
JOACHIM STAUFF FRANKFURT/MAIN

Referatenteil: **E. ÜHLEIN**, Frankfurt a. M. · Patentteil: **J. REITSTÖTTER**, München

Band 159 August 1958 Heft 2

INHALT

Originalarbeiten

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Univeristät, Frankfurt/Main

Stauff, J. und *J. Rasper,* Reversible Proteindenaturierung. Die reversible Umwandlung des Chymotrypsinogens (mit 6 Abbildungen) 97

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Fischer, E. W., Orientierte Kristallisation des Polyäthylens auf Steinsalz (mit 15 Abbildungen in 17 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen) 108

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Jenckel, E. und *H. Huhn,* Über die Haftfestigkeit, Benetzungswärme und Oberflächenaktivität carboxylsubstituierter Polystyrole (mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen) 118

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Skulikidis, Th., N. Mallios und *K. Kazantzis,* Kinetik der Alterung von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen (mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen) 130

From the Chemical Laboratory, Makahoshal Mahavidyalaya, Jabalpur, M. P. (India)

Gore, V., Liesegang Rings—A Phenomenon of Precise Periodic Coagulation (with 1 figure and 4 tables) 135

Fortsetzung siehe 2. Umschlagseite

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

Mit 50 Abbildungen in 54 Einzeldarstellungen und 12 Tabellen

Postverlagsort: Darmstadt

From the Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Mathur, Perm Behari and *Satyeshwar Ghosh*, Liesegang Rings—Part I. Revert System of Liesegang Rings (with 5 figures and 2 tables) 143

Wissenschaftliche Kurzberichte

Witte, Leendert de, Critique sur la Démonstration de Fowler-Guggenheim du Théorème d'Adsorption de Gibbs 146

Aus der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Forschung V, Oberbruch/Aachen

Bartunek, Richard, Viskositätsanomalien bei Zelluloselösungen 147

Buchbesprechungen 149

Zur Besprechung eingegangene Bücher 149

Referate 149

Einführung in die Mikrowellenphysik

Von Prof. Dr. **G. Klages**
Physikalisches Univ.-Institut Mainz
(Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 64)

XI, 279 Seiten mit 135 Abbildungen. 1956.
Brosch. DM 29,—, Ganzln. DM 31,—

Aus dem Inhalt: I. Leitungswellen · II. Hohlrohrwellen · III. Resonanzkreise
IV. Erzeugung und Nachweis · V. Meßgeräte und -methoden
VI. Mikrowellenstrahler · Literatur · Sachregister

DR. DIETRICH STEINKOPFF VERLAG · DARMSTADT

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

zur Zeit vereinigt mit den **Kolloid-Beiheften**

Band 159 August 1958 Heft 2

Aus dem Institut für Physikalische Chemie der Johann-Wolfgang-Goethe-Universität, Frankfurt/Main

Reversible Proteindenaturierung

Die reversible Umwandlung des Chymotrypsinogens *)

Von J. Stauff und J. Rasper

Mit 6 Abbildungen

(Eingegangen am 30. Juni 1958)

Proteine als Makromoleküle bestimmter Individualität besitzen eine komplizierte räumliche Struktur, deren Aufklärung mit vielen Schwierigkeiten verbunden ist. Bei der Ermittlung der sogenannten Primärstruktur – der Reihenfolge der Aminosäuren in den Peptidketten – konnten schon wichtige Teilerfolge erzielt werden (1). Über die Sekundärstruktur – die Anordnung der Peptidketten zu Spiralen nach *Pauling* und *Corey* (2) oder andere Anordnungen – ist bei globulären wasserlöslichen Proteinen relativ wenig bekannt, doch sind hier etwa durch die Methoden der Rotationsdispersion nach *Yang* und *Doty* (3) erfolgreiche Aufschlüsse zu erhoffen. Über die als Tertiärstruktur zu bezeichnende Anordnung der Spiralen oder entsprechender Gebilde zur eigentlichen Proteinpartikel ist so gut wie gar nichts bekannt. Da hierfür keine direkten Untersuchungsmethoden existieren, besteht bisher nur die – wenn auch berechtigte – Vermutung, daß in globulären Proteinen die grob gesehen als Röhren anzusehenden Spiralen noch zusätzlich gefaltet oder geschichtet sein müssen [wie es z. B. *Perutz* (4) vorgeschlagen hat], damit eine kompakte Anordnung mit entsprechend hoher Dichte überhaupt möglich ist. Sowohl Sekundär- als auch Tertiärstruktur können durch eine Vernetzung fixiert sein, etwa durch SS-Brücken zwischen den Peptidketten, durch Wasserstoffbindungen oder Ionenbindungen. Erstere würden der Struktur eine stärkere, die anderen eine weniger starke Starrheit und Festigkeit verleihen. Trotz ihrer hohen Dichte scheinen aber, wie *Charlwood* (5) feststellte, die globulären Proteine doch nicht völlig kompakt zu sein, sondern gewisse, anscheinend nicht mit Materie gefüllte Räume zu besitzen, die *Charlwood* als Überschuß (excess-)Volumen bezeichnet und die bei manchen Proteinen 3–4% des partiellen spezifischen Volumens betragen können. Diese Vorstellung ist mit der Anschauung der Faltung wohl vereinbar, wobei je nach Steifheit und Sperrigkeit der individuellen Peptidspirale beim Zusammenfalten irgendwelche Hohlräume entstehen könnten.

Eine Methode, mit der Aufklärung über die Tertiärstruktur erhalten werden kann, besteht darin, die Proteine gewissen äußeren Einwirkungen auszusetzen und aus den Veränderungen, die sie dabei erleiden, Rückschlüsse auf die ursprüngliche vorhandene Struktur zu ziehen. Vor allem solche Einwirkungen, die reversible Veränderungen des Proteins hervorrufen, sollten von besonderem Wert sein, da hierbei tiefer gehende Veränderungen – insbesondere der Sekundärstruktur – vermieden werden. Die reversible Denaturierung durch gelinde Wärmeeinwirkung scheint besonders geeignet zu sein, da die Beeinflussung des Proteins ohne allzu starke Veränderung des Dispersionsmediums möglich ist, was etwa bei einer Beeinflussung durch Zufügen hoher Harnstoffmengen der Fall wäre. Frühere qualitative Beobachtungen deuteten darauf hin, daß reversible Veränderungen bei einer ganzen Reihe von Proteinen auftreten (6). Wegen der besseren Vergleichsmöglichkeit mit den Ergebnissen anderer Autoren wurde zu qualitativen Untersuchungen als erstes das Chymotrypsinogen gewählt, dessen reversible Denaturierung durch Temperaturerhöhung bis auf 50 °C von *Eisenberg* und *Schwert* (7) eingehend untersucht worden ist. Von ihnen wurde eine Änderung der Löslichkeit des Chymotrypsinogens nach dem Erwärmen für eine gewisse Zeit auf Temperaturen zwischen 40 und 50 ° beobachtet und als Abnahme der Hydrata-

*) Mit Verwendung der Doktordissertation von *J. Rasper*. Vgl. auch Kolloid-Z. **156**, 158 (1958).

tion des Proteins gedeutet. Ein Hinweis darauf, daß es sich hierbei um eine Strukturänderung im Sinne der Entfaltungshypothese von *Wu* (8) handeln könnte, wurde dabei nicht gefunden. (Nach *Wu* soll bekanntlich das Wesen der Proteindenaturierung in einer Entfaltung der Peptidketten bestehen.) Ein derartiger Mechanismus würde aber nicht nur die Tertiär- sondern auch die Sekundärstruktur zerstören und sich in einer erheblichen Gestaltsänderung bemerkbar machen müssen. *Eisenberg* und *Schwert* fanden jedoch weder eine Änderung im Sedimentationsverhalten beim Erwärmen noch eine wesentliche Änderung der Lichtstreuung. Der im p_H-Bereich von 2 bis 3 und sehr geringer Ionenstärke ablaufende reversible Vorgang soll darin bestehen, daß eine größere Zahl Wassermoleküle aus dem Proteinhydrat abgegeben werden, gleichzeitig aber, wie aus der Verschiebung des von den Autoren gemessenen Gleichgewichts zwischen denaturiertem und nativem Protein hervorgeht, drei Protonen aufgenommen werden. Wegen des geringen Hydratisierungsgrades bei höherer Temperatur soll das Protein dann in Elektrolytlösungen höherer Ionenstärke wie ein lyophobes Kolloid ausfallen.

Probeweise angestellte Messungen der Lichtstreuung von Chymotrypsinogenlösungen im gleichen p_H-Bereich zwischen 3 und 4 und verschiedenen Temperaturen konnten nun nachweisen, daß beim Erwärmen doch eine Veränderung im Streuverhalten der Proteinpartikel eintritt. Die Änderungen der Streuwerte sind zwar bei niederem p_H und kleiner Ionenstärke sehr gering und wurden daher von *Eisenberg* und *Schwert* als nicht signifikant angesehen, doch sind sie deutlich wahrnehmbar und reproduzierbar. Stärkere Effekte ergeben sich bei höheren Ionenstärken oder anderen p_H-Werten, wobei, wie Abb. 1 zeigt, immer im gleichen Temperaturbereich – nämlich zwischen 37 und 41 ° – eine Änderung einzutreten scheint. (Diese speziellen Effekte sollen in dieser Arbeit nicht näher behandelt werden.)

Es sollte daher mit den uns zur Verfügung stehenden Mitteln versucht werden, das Wesen dieser Änderungen aufzuklären und zu prüfen, ob sich dabei Hinweise auf die Art der Tertiärstruktur ergeben können. Vor allem war zu untersuchen, ob sich ein Hinweis auf das Vorhandensein von Hohlräumen ergibt, die sich ja beim Erwärmen verändern sollten. Gleichzeitig war es notwendig, etwas über die Rolle der Hydratation zu erfahren. Neben den Lichtstreuungsmessungen waren daher Messungen des Brechungsinkrements der Lösungen in Abhängigkeit von der Temperatur und, wie sich im Verlauf der Untersuchungen erst herausstellen sollte, auch dilatometrische Messungen erforderlich. Messungen in der Ultrazentrifuge dienten zur wesentlichen Ergänzung.

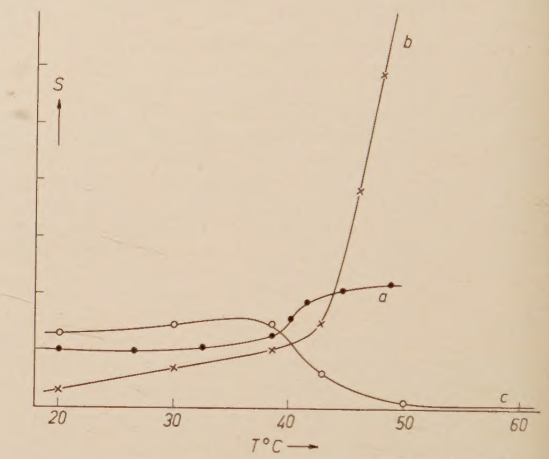


Abb. 1. Relative Streuwerte von Chymotrypsinogenlösungen (Gew.-Konz. 2,5 mg/ccm) in Anhängigkeit von der Temperatur (unkorrigiert) a: p_H 2,5. $J < 0{,}01$, b: p_H 2,5, $J = 0{,}05$; c: p_H 7,0, $J = 0{,}1$ (Phosphatpuffer)

Um die Frage des speziellen Charakters der reversiblen Veränderung beantworten zu können, wurden kinetische Messungen bei der Einstellung der Brechungsindexdifferenz in einem besonders hierzu gebauten Differentialrefraktometer ausgeführt.

Experimenteller Teil

Lichtstreuungsmessungen. Die Lichtstreuung wurde in einer Apparatur mit heizbaren Küvetten gemessen, die in einer früheren Arbeit beschrieben wurde (9). Da wegen des kleinen Molgewichtes keine Winkelabhängigkeit zu erwarten war, sind Messungen nur beim Winkel von 90° vorgenommen worden. Zur Reinigung wurden die Lösungen im allgemeinen bei 16000 U/min zentrifugiert.

Messungen des Brechungsinkrements. Das Brechungsinkrement wurde in einem Differentialrefraktometer, wie es im Prinzip von *Schultz, Cantow* und *Bodman* (10) beschrieben worden ist, gemessen. Da dieses gleichzeitig für kinetische Untersuchungen bei höheren Temperaturen brauchbar sein sollte, wurden die durch die Lichtbrechung in der Dreieckskü vette entstehenden beiden Spaltbilder mit einer besonders hierfür konstruierten Filmkamera photographisch festgehalten. Die vom Mikroskopobjektiv entworfenen senkrecht stehenden beiden Spaltbilder wurden mittels einer horizontalen, etwa 1 mm breiten Blende abgeteilt. Unmittelbar hinter der Blende befand sich der Film, der sich mit einer Geschwindigkeit von etwa 1 mm pro Sekunde vorbeibewegte. Durch die Veränderung der Breite des Horizontalspaltes konnte die Belichtungszeit

entsprechend geregelt werden. Bei Verwendung von Dokumentenfilm und bei kontrastreicher Entwicklung entstehen zwei scharfe Striche, deren Abstand mittels eines Spektrallinienphotometers bis auf $\pm$ 0,002 mm genau gemessen werden konnte. Zur Messung wurde monochromatisches Licht der Wellenlänge 435,8 mμ verwendet, das durch ein Interferenzlinienfilter aus dem Licht einer Quecksilberspektrallampe ausgeblendet wurde.

Die Doppelküvette bestand aus einer Rechteckküvette mit den äußeren Abmessungen 25 $\times$ 28 $\times$ 35 mm und einem genau passenden, dreieckigen Hohlprisma aus 2,5 mm starken optischen Glasscheiben. Sie befand sich in einem Kupferhohlblock von 50 mm Kantenlänge, welcher ein Kanalsystem enthielt, durch welches Thermostatenwasser gepumpt werden konnte. Ein ebenfalls hohler Deckel aus Messing mit vier kleinen Durchführungen für Einfließpipetten und Thermoelemente schloß den Kupferblock ab. Die Außenwände von Kupferblock und Deckel waren vernickelt. Durch die Hohlräume von Kupferblock und Deckel wurde mittels eines Ultrathermostaten Wasser gepumpt. Die Temperaturkonstanz war besser als $\pm$ 0,01 °C. Für die Messungen war weniger genaueste Kenntnis der Temperaturhöhe erforderlich als ein guter Temperaturausgleich zwischen Hohlprisma und Rechteckküvette. Hier auftretende Temperaturdifferenzen konnten zu Meßfehlern führen. Um hierüber eine Kontrolle zu haben, wurden jeweils zwei Eisen-Konstantanthermoelemente im Hohlprisma und in der Außenküvette gegeneinander geschaltet. Da sie eine Thermospannung von etwa $200 \cdot 10^{-6}$ V Grad lieferten und ein Nullinstrument der Empfindlichkeit von $5 \cdot 10^{-6}$ V Skalenteil benutzt wurde, konnten Temperaturdifferenzen von 0,025° abgelesen bzw. 0,01° geschätzt werden. Messungen in ruhenden Systemen wurden erst vorgenommen, wenn am Anzeigeinstrument keine Thermospannung mehr auftrat.

Durch sehr sorgfältige Eichmessungen wurde der Einfluß von Temperaturdifferenzen zwischen Außen- und Innenküvette auf die Abstände des Spaltes bestimmt, ebenso wurde die Einstellzeit gemessen, die das System braucht, um bei einer anfänglichen Temperaturdifferenz zum Ausgleich zu kommen. Bei Differenzen von etwa 0,2–0,3° wurden 4 bis 5 Minuten benötigt, bei Differenzen von 0,04–0,06° eine $^3/_4$ bis 1 Minute. Diese Kontrollen waren für die Auswertungen der kinetischen Messungen von Bedeutung (s. w. u.).

Dilatometrische Messungen. Für die Bestimmung der Volumenänderung wurden zwei 25 ccm-Pyknometer mit langem schmalem Hals (1 mm Durchmesser) benutzt. Eines wurde mit Lösungsmittel, das andere mit Proteinlösung gefüllt und mit einem Thermostaten auf die entsprechende Temperatur gebracht. Beide Gefäße standen zur Hälfte in einem Bleiklotz und tauchten bis zu den Füllstutzen in Wasser ein. Die Höhe der Flüssigkeitsmenisken wurde mit einem Kathetometer gemessen.

Mischapparatur. Für kinetische Messungen mußte eine besondere Apparatur konstruiert werden, die es gestattete, die Proteinlösung in kürzester Zeit auf eine bestimmte Temperatur zwischen 40 und 50° zu bringen. Dies wurde dadurch erreicht, daß ein bestimmtes Volumen einer Proteinlösung zunächst auf 35° gebracht wurde und diese mit dem genau berechneten Volumen des Lösungsmittels, das sich auf einer genau berechneten Temperatur zwischen 55 und 60° befand, derart vermischt wurde, daß sich beim Mischen die richtige Konzentration und die gewünschte Temperatur einstellte. Zwei Vorwärmgefäße (als Doppelmantelgefäße ausgebildet) standen mit einem Mischgefäß – ebenfalls als Doppelmantelgefäß ausgebildet – in Verbindung. Eines der Vorwärmgefäße wurde auf der niederen, das andere auf der hohen Temperatur gehalten und enthielt jeweils Proteinlösung und Lösungsmittel. Das Mischgefäß befand sich auf der Temperatur, bei der gemessen werden sollte. Warme und kalte Lösungen wurden gleichzeitig in das Mischgefäß gebracht, während 5 Sekunden durch Auf- und Abbewegen eines Glasrührers innig durchmischt und danach sofort in das Hohlprisma der Meßanordnung gebracht. Auch bei sehr sorgfältigem Arbeiten erreichte man nur in 8 von 10 Fällen eine Temperatureinstellung, die sich um 0,1 bis 0,2° von der Solltemperatur unterschied. In einigen wenigen Fällen einer größeren Versuchsreihe gelang es jedoch, die Versuchstemperatur genauer als auf $^1/_{100}$° zu treffen; nur diese Versuche wurden ausgewertet.

Ultrazentrifuge. Zur Bestimmung des Molekulargewichts und der Sedimentationskonstanten wurde eine *Spinco*-Ultrazentrifuge benutzt. Diese besaß eine Vorrichtung, mit welcher der in einem Wärmeschrank auf die Meßtemperatur gebrachte Rotor auch während der Messung auf der gewünschten Temperatur gehalten werden konnte. Die Temperaturkonstanz bis zu 47 °C war dabei besser als $\pm$ 0,1 °C. Zur Sichtbarmachung der Konzentrationsgradienten wurde die Methode nach *Philpot-Svenson* mit Hilfe einer Phasenkante und eines über die Phasenkante gespannten 0,02 mm starken Drahtes benutzt. Für die Molekulargewichtsbestimmung nach der Methode nach *Archibald* (11) wurde die Zelle am Boden mit einer Schicht von Silikonöl (Dowex DC 703) bedeckt. Der Zusammenhang zwischen Brechungsgradient und Konzentration wurde mit Hilfe einer Überschichtungszelle nach *Schachman* (12) bestimmt.

Chymotrypsinogen. Das Chymotrypsinogen war ein kristallisiertes Präparat, das uns freundlicherweise von den Farbwerken Hoechst[1]) überlassen wurde. Es wurde durch Dialyse vom Ammonsulfat befreit und, wenn nicht anders vermerkt, mit verdünnter Salzsäure auf den gewünschten p_H-Wert eingestellt. [Vgl. *Eisenberg* und *Schwert* (7).]

Konzentrationsbestimmungen. Die Proteinkonzentrationen wurden nach der modifizierten Biuretmethode nach *Weichselbaum* (13) bestimmt, in einigen Fällen wurde auch die Extinktion bei 278,2 mμ gemessen, Beide Größen wurden auf den Stickstoffgehalt des Proteins bezogen, es gilt

$$mg\ (N_1) = 0{,}217 \text{ Biuretextinktion } (546\ m\mu).$$

p_H-Messungen. Die p_H-Messungen wurden mit einer temperaturbeständigen Glaselektrode im Vergleich zu einer Salzsäure gleichen p_H-Wertes vorgenommen. Die zu messende Lösung befand sich in einem Doppelmantelgefäß, das durch einen Ultra-Thermostaten temperiert wurde.

Optische Drehung. Die optische Drehung bei Na_D-Licht konnte bis zu 45 °C in einem temperierbaren Rohr im Polarimeter von *Schmidt* und *Haensch* bestimmt werden, sie wurde auf 20° korrigiert.

Temperaturkorrekturen. Wegen der Zunahme des Volumens der Lösungen mit der Temperatur müssen alle Größen, die die Konzentration als Normierungsfaktor enthalten, also etwa der Quotient $H \cdot c/\tau$ und auch das Brechungsinkrement $(n - n_0)/c$ durch die Volumenänderung bei der betreffenden Temperatur korrigiert werden. Die Korrekturen konnten aber leicht aus der Änderung des Volumens mit der Temperatur, die sich aus den dilatometrischen Messungen ergaben, vorgenommen werden (vgl. Abb. 3).

[1]) Für die Überlassung des Präparates sei besonders Herrn Dr. *Mager*, Farbwerke Hoechst, gedankt.

Standardisierung. Die Lichtstreuungmessungen wurden gegen ein Rinderserumalbuminpräparat standardisiert. Dieses Präparat wurde in früheren Messungen [vgl. *Ühlein* u. *Stauff* (9)] gegen sehr reines Benzol vermessen und dient seitdem als Standard.

Die Abhängigkeit des Doppelspaltabstandes α im Differentialrefraktometer von der Brechungsindexdifferenz $n - n_0$ kann an sich aus den Apparatedimensionen berechnet werden. Es erwies sich jedoch zur Kontrolle als erforderlich, Eichmessungen mit Lösungen bekannter Brechungsindices vorzunehmen. Hierzu war wäßrige Talliumnitratlösung besonders geeignet, die von *Brodsky* u. *Fillipowa* (14) für $\lambda = 435{,}8$ mμ bestimmt worden war. Der Gehalt an Tallium des Talliumnitrates wurde durch gravimetrische Bestimmung als Tl_2CrO_4 ermittelt. Als Verhältnis $(n - n_0)\alpha$ ergab sich $387{,}1 \cdot 10^{-6}$ mm Spaltabstand. Der maximale Fehler der Messung lag bei 0,5%.

Für die dilatometrischen Messungen mußten die Rohre der Pyknometer geeicht werden, um aus der Steighöhendifferenz eine Volumendifferenz berechnen zu können. Ebenso war eine Kalibrierung notwendig, um etwaige Unregelmäßigkeiten auszuschalten. Hierzu wurden bestimmte Mengen abgekochtes destilliertes Wasser in die gefüllten Pyknometer eingewogen und die Höhendifferenz kathetometrisch bestimmt, wodurch man eine Eichkurve für die verschiedenen Steighöhen erhielt. Dies mußte für die verschiedenen Meßtemperaturen wiederholt werden. Es ergab sich jedoch, daß die Querschnittsänderung der Steigrohre durch die Temperatur so geringfügig war, daß sie nicht berücksichtigt zu werden brauchte.

Alle gegebenen Konzentrationen wurden für die entsprechenden Temperaturen mit Hilfe der dilatometrisch gemessenen Abhängigkeit des Lösungsvolumens von der Temperatur korrigiert.

Ergebnisse

Die im folgenden mitgeteilten Meßergebnisse wurden an elektrolytfrei dialysierten Lösungen von Chymotrypsinogen erhalten, die mittels verdünnter Salzsäure auf einen p_H-Wert von 2,6–2,8 eingestellt wurden und deren Konzentration nach der Biuretmethode oder durch Messung der Extinktion bei 278 mμ bestimmt wurde. Diese Beschränkung wurde mit Absicht gemacht, um sich möglichst eng an die Versuchsbedingungen von *Eisenberg* und *Schwert* anlehnen zu können.

Brechungsinkrement

Die Brechungsindexdifferenz zwischen Lösung und Lösungsmittel wird direkt durch Messung des Spaltabstandes auf den Film erhalten, wenn die Außenküvette mit Lösungsmittel und die Innenküvette mit Lösung gefüllt ist. Multiplikation mit dem Eichfaktor und Division durch die Konzentration gibt direkt das Brechungsinkrement an. Wie die Messungen zeigten, ändert sich dieses zwar wenig aber deutlich mit zunehmender Konzentration. Z. B. ist bei 20° und einer Konzentration von $0{,}965 \cdot 10^{-3}$ g pro ml das Inkrement 0,2035 und bei einer Konzentration von $3{,}86 \cdot 10^{-3}$ g/ml 0,2011. Es nimmt mit zunehmender Konzentration deutlich ab.

Stellt man das Brechungsinkrement durch ein Polynom dar, $\Delta n/c = \alpha + \beta c + \cdots$, so wäre β ein zweiter Virialkoeffizient dieser Reihe. Merkwürdigerweise hat er ähnlich wie der durch Lichtstreuung bestimmte Virialkoeffizient des osmotischen Drucks bei niedriger Temperatur ein anderes Vorzeichen als bei höherer Temperatur. Die Werte für β betragen

$T = 20\,°C$:	$-8 \cdot 10^{-4}$
$27\,°C$:	$-8 \cdot 10^{-4}$
$34\,°C$:	0
$38\,°C$:	$+2{,}5 \cdot 10^{-4}$
$40\,°C$:	$+1{,}8 \cdot 10^{-4}$
$50\,°C$:	$-5 \cdot 10^{-4}$

Die auf die Konzentration 0 extrapolierten Brechungsinkremente werden in Abhängigkeit von der Temperatur in der Abb. 2 dargestellt.

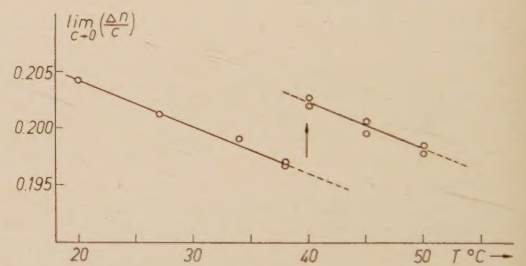


Abb. 2. Abhängigkeit des auf die Konzentration Null extrapolierten Brechungsinkrements ($\lim_{c \to 0} (\Delta n/c)$) von der Temperatur

Das Brechungsinkrement ändert sich zunächst stetig abnehmend bei Erhöhung der Temperatur. In der Nähe von 40° springt es auf einen wesentlich höheren Wert, um oberhalb 40° wieder stetig abzufallen. Die wieder abgekühlte Lösung erreicht nach 24stündigem Stehen wieder ihren Ausgangswert. Die durch das Brechungsinkrement angezeigte Veränderung scheint demnach reversibel zu sein[1]).

Dilatometrische Messungen

Bei den dilatometrischen Messungen enthielt das eine Pyknometer die zu untersuchende Chymotrypsinogenlösung, das andere eine Salzsäure von p_H 2,5. Nach Ab-

[1]) Mißt man kurze Zeit nach der Abkühlung, so sind die Brechungsinkremente etwas höher als die ursprünglichen; bei unvollkommener Reversibilität sollten sie eigentlich niedriger sein!

lesung der beiden Füllhöhen im Kathetometer bei einer bestimmten Temperatur wurde eine um einige Grad höhere Temperatur eingestellt (z. B. wenn vorher 20° eingestellt waren, wurden nun 27 °C eingestellt) und nach dem Temperaturausgleich mit dem Kathetometer die in beiden Pyknometern eingetretene Höhendifferenz gemessen. Multiplikation mit dem Eichfaktor der betreffenden Stelle ergab die Volumenänderung der Flüssigkeit in ccm. Ist Δv_2 die Volumenänderung der Chymotrypsinogenlösung und Δv_1 die der Salzsäure, so ist die Differenz $\Delta v_2 - \Delta v_1 = \Delta v_{12}$ die Volumenänderung der Chymotrypsinogenlösung gegenüber der Salzsäurelösung. Für das Volumen der Proteinlösung gilt: $V = w_1 V_{s1} + w_2 V_{s2}$ (w_1, w_2 = Gewichtsfraktionen, V_{s1}, V_{s2} partielle spezifische Volumen). Für die Änderung infolge der Temperaturerhöhung gilt $\Delta V = w_1 \Delta V_{s1} + w_2 \Delta V_{s2}$. Wegen der geringen Proteinkonzentration (10^{-3} g/ccm) kann V_{s2} gleich dem spezifischen Volumen der *reinen* HCl-Lösung V_{s01} und $w_1 = 1$ gesetzt werden.

Die Änderung ΔV_{s01} bei einer Temperaturerhöhung entspricht aber dem gemessenen Wert $\Delta v_1/V_0$ (V_0 = Pyknometervolumen), auch ist die Änderung $\Delta V = \Delta v_2/V$. Es ergibt sich also

$$w_2 \Delta \overline{V}_{s2} = (\Delta v_2 - \Delta v_1)/V_0 = \Delta v_{rel},$$

wobei die Schreibweise $\overline{V}_{s2}$ auf die Qualität eines mittleren spez. Volumens von 2 hindeutet, die aber bei der vorliegenden Verdünnung mit dem partiellen spez. Vol. praktisch identisch ist. Die Gesamtänderung von $\overline{V}_{s2}$ bis zu einer Temperatur ϑ erhält man durch Summierung aller Differenzen in den entsprechenden Temperaturintervallen bis zu ϑ.

Es ist also

$$[\overline{V}_{s2}]_\vartheta - [\overline{V}_{s2}]_{20} = \sum_{20}^{\vartheta} \Delta v_{rel}/w_2 .$$

Die Volumenänderungen wurden in Temperaturintervallen von 4–6° gemessen. Trägt man die Größe $\Sigma \Delta v_{rel}$ gegen die Temperatur

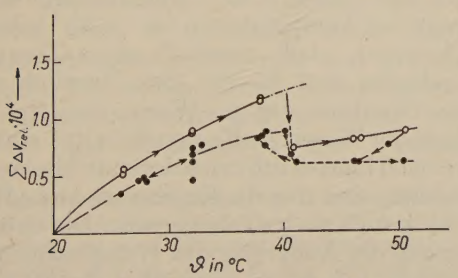


Abb. 3. Abhängigkeit der Größe $\Sigma \Delta V$ von der Temperatur. a: Erstmaliges Erwärmen – b: Abkühlen und wiederholtes Erwärmen

auf, so erhält man das Diagramm der Abb. 3 (Kurve a).

Das partielle spezifische Volumen zeigt eine Temperaturabhängigkeit, die der des Brechungsinkrements entgegengesetzt gerichtet ist. Bis in die Nähe von 40° steigt es stetig an, dann auch hier der plötzliche Abfall und danach wieder ein stetiger Anstieg.

Beim erstmaligen Abkühlen wurde eine Kurve erhalten, die etwas unter der 1. Erwärmungskurve lag. Die Lage dieser Kurve änderte sich beim Wiedererwärmen und Abkühlen nicht mehr (Abb. 3, Kurve b).

Kinetische Messungen

Abb. 4 zeigt die zeitliche Veränderung des Logarithmus des Brechungsinkrements zweier verschiedener Konzentrationen des Chymotrypsinogens bei Temperaturen von 42,5 und 44,0°. Beide Versuche wurden aus

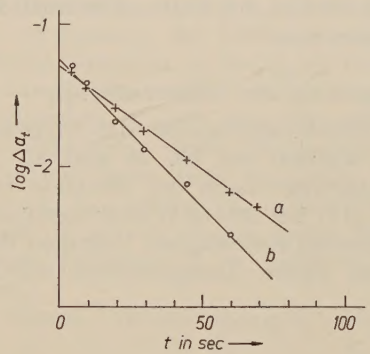


Abb. 4. Änderung von $\log (a_\infty - a_t)$ (a = Spaltabstand im Differentialrefraktometer) mit der Zeit. a: 42,5° – b: 44°C

einer Versuchsreihe ausgesucht; bei ihnen war die Versuchstemperatur im Mischgefäß so gut getroffen, daß zwischen Innen- und Außenküvette des Refraktometers kein Temperaturunterschied gemessen werden konnte. Es bestand also nicht die Gefahr, daß die beobachtete Veränderung auf einem Temperaturausgleich beruhte. Die Geschwindigkeit des Vorgangs und auch ihr Charakter entspricht in der Tat vollkommen der von *Eisenberg* und *Schwert* (7) gemessenen Reaktion. Da die Reaktion von erster Ordnung ist, kann man die Geschwindigkeitskonstante aus der Neigung der Geraden der Abb. 4 ermitteln. Aus beiden Kurven errechnen sich Geschwindigkeitskonstanten, die die Werte 0,03 und 0,05 besitzen. Bemerkenswert ist allerdings, daß die Größenordnung der von *Eisenberg* und *Schwert* sehr viel genauer bestimmten Geschwindigkeitskonstante von 0,0556 bei 43,6° diesen Werten sehr nahe

kommt. Diese Feststellung genügt insofern, als es hier nur darauf ankommt, nachzuweisen, daß es sich – zumindest was die Kinetik anbelangt – in beiden Fällen um die gleiche Reaktion handeln muß.

Lichtstreuungsmessungen

Die Ergebnisse der Lichtstreuungsmessungen an Lösungen bei $p_H = 2{,}8$ ($J < 0{,}01$) zeigt Abb. 5. Hier sind die Größen Hc/τ gegen c aufgetragen. Dabei wurde für H jeweils das Brechungsinkrement verwendet, das zu der entsprechenden Temperatur gehört. Die Messungen zeigen, daß innerhalb der Meßgenauigkeit eine Änderung des Molekulargewichtes des Chymotrypsinogens mit der Temperatur nicht feststellbar ist. Hingegen ändert sich die Neigung der Funktion, die bekanntlich dem zweiten Virialkoeffizienten des osmotischen Drucks $2B$ proportional ist. Hierauf wird in der Diskussion noch zurückzukommen sein.

Messungen in der Ultrazentrifuge

Die Molekulargewichte des Chymotrypsinogens wurden bei 20, 35 und 45° in der Ultrazentrifuge nach der Methode von *Archibald* (11) bei 20410 U/min bestimmt. Für die partiellen spezifischen Volumen des Proteins bei diesen Temperaturen wurden die

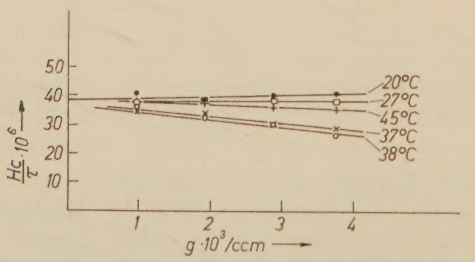


Abb. 5. Hc/τ (τ = Trübungskoeffizient) in Abhängigkeit von der Konzentration des Chymotrypsinogens bei verschiedenen Temperaturen

Werte 0,721; 0,788; und 0,775 verwendet. Sie lassen sich einfach aus den dilatometrischen Messungen errechnen (Abb. 3); bei 35° ist das partielle spezifische Volumen des Proteins um 9,6%, bei 45° um 7,5% größer als dasjenige bei 20°. Bei der Auswertung wurde nicht die Methode des zweiten Moments benutzt, sondern eine Korrektionsmethode, die von *Hasserodt* und *Vinogard* (15) vorgeschlagen worden ist. Diese Korrektur ist besonders bei kleinen Molgewichten und niedrigen Umdrehungszahlen nicht sehr groß. Bei den erwähnten drei Temperaturen wurden folgende Molekulargewichte erhalten: 24500 ± 500, 24700 ± 500, 24300 ± 600. Die Werte stimmen mit dem von *Wilcox*, *Kraut*, *Wade* und *Neurath* (16) gefundenen Wert von im Mittel 24400 bei 20° und p_H 3,0 im Bereich der Fehlergrenze überein. Wesentlich ist, daß keine Änderung des Molgewichts mit der Temperatur zu beobachten ist.

Die Sedimentationskonstanten wurden bei Umdrehungsgeschwindigkeiten von 50740 U/min und den gleichen Temperaturen bestimmt. Wegen der geringen Abhängigkeit der Sedimentationskonstanten von der Konzentration wurde nur bei einer Konzentration, nämlich bei $1{,}56 \cdot 10^{-3}$ g/ccm gemessen. Es wurden für $\vartheta = 20$, 35 und 45° und für die jeweils auf 20° normierte Konstante s^{ϑ}_{20} folgende Werte erhalten: $2{,}59 \cdot 10^{-13}$; $3{,}05 \cdot 10^{-13}$ und $2{,}69 \cdot 10^{-13}$. Die Ungenauigkeit der Messung betrug etwa $0{,}05 \cdot 10^{-13}$ in allen drei Fällen. Die Normierung der Sedimentationskonstanten auf 20° wurde unter Verwendung der angegebenen partiellen spezifischen Volumen für die verschiedenen Temperaturen und die Viskositätswerte von $0{,}7225 \cdot 10^{-2}$ für 35° und $0{,}599 \cdot 10^{-2}$ für 45° in üblicher Weise durchgeführt. Die nicht normierten Sedimentationskonstanten für 35 und 45° waren: $3{,}37 \cdot 10^{-13}$ und $3{,}74 \cdot 10^{-13}$.

Berechnet man aus dem oben angegebenen Molekulargewicht und dem partiellen spezifischen Volumen für 20° den Reibungskoeffizienten f_0 der idealen nicht hydratisierten Kugel nach der Formel

$$f_0 = 6\pi\eta\,(3\,M\,V_{s_2}/4\pi N\varrho)^{1/3}$$

und daraus eine ideale Sedimentationskonstante, so erhält man $s^{id}_{20} = 3{,}16 \cdot 10^{-13}$. Für die drei in Frage stehenden Temperaturen erhält man daraus die Reibungskoeffizienten $f/f_0 = s^{id}_{20}/s^{\vartheta}_{20}$ zu: 1,22; 1,04 und 1,17. Während die Partikelgestalt bei 20 und 45° beträchtlich von der idealen nicht hydratisierten Kugel abzuweichen scheint, ist bei 35° kaum ein Unterschied vorhanden.

p_H-Messungen der Chymotrypsinogenlösungen bei Temperaturen bis zu 50° konnten nachweisen, daß oberhalb eines Temperaturgebietes von 35–40° eine deutlich meßbare Zunahme der p_H-Werte, also eine Abnahme der Wasserstoffionenaktivität eintritt. Da es sich hierbei um orientierende Messungen handelte, sind nur die Ergebnisse einer Reihe in Abb. 6 (Kurve *d*) dargestellt. Die Größenordnung der Änderung der Wasserstoffionenaktivität bei 50°C gegenüber der HCl vom gleichen Ausgangs-p_H (bei 20°) ist das Dreifache der Proteinkonzentration(in Mol/l).

Die optische Drehung nimmt mit zunehmender Temperatur bis etwa 40° monoton und linear ab. Die Drehung selbst hat bei 20° einen Wert $[\alpha]_D = -77{,}60°$. Der Temperaturkoeffizient beträgt bis dahin — 0,019 Winkelgrad/Centigrad, oberhalb 40° fällt die Drehung deutlich stärker mit der Temperatur. Der Temperaturkoeffizient beträgt hier — 0,15 Winkelgrad/Centigrad. Es ist nicht ausgeschlossen, daß auch hier eine sprunghafte Änderung einsetzt, jedoch ist ein solcher Nachweis bis jetzt nicht gelungen.

Diskussion der Ergebnisse

Die gefundenen Ergebnisse erwecken den Eindruck, daß beim Erwärmen des Chymotrypsinogens mehrere Vorgänge nebeneinander herlaufen. Bis zu etwa 38°C ändern sich die Eigenschaften des Proteins in der Lösung stetig. Bei 38 bis 40° ändern sie sich sprunghaft wie bei einer Phasenumwandlung, oberhalb dieser Temperatur scheinen weitere Veränderungen stetig abzulaufen. Wegen der besseren Übersichtlichkeit sollen nun die Änderungen im Temperaturgebiet bis 40° beim Sprung und nach dem Sprung für sich betrachtet werden.

Beim Erwärmen von 20 auf 38° nimmt das partielle spezifische Volumen des Proteins auf alle Fälle zu und der Brechungsindex ab. Der Verlauf beider Funktionen in Abhängigkeit von der Temperatur läßt schon äußerlich erkennen, daß zwischen beiden Größen ein innerer Zusammenhang bestehen muß. Das Brechungsinkrement ist eine Größe, die zwar einerseits von der speziellen Polarisierbarkeit der gelösten Partikeln, andererseits aber von deren Zahl je ccm Lösung abhängig ist. Bei einer gegebenen Masse der Partikeln hängt ihre Zahl je ccm natürlich auch von ihrem Eigenvolumen ab. Die Molpolarisation des Proteins oder, anders ausgedrückt, die mittlere Polarisierbarkeit sämtlicher im Protein miteinander verknüpften Atome sollte sich nicht verändern, solange die *chemische* Konstitution des Moleküls nicht angegriffen wird, d. h. solange keine Hauptvalenzbindungen gelöst oder neu geknüpft werden[1]). Die beobachteten Änderungen des Brechungsinkrements sollten daher überwiegend auf Änderungen der „wahren" Dichte der beteiligten Komponenten der Lösung oder anders ausgedrückt ihrer „wahren" spezifischen Volumen beruhen, während die dilatometrisch beobachtbaren Volumenänderungen mit dem *mittleren* bzw. *partiellen* spezifischen Volumen des Proteins verknüpft sind. Durch die Herstellung eines theoretischen Zusammenhangs zwischen den Änderungen des Brechungsinkrements und des spezifischen Volumens sollte es demzufolge möglich sein, die Änderung des wahren spezifischen Volumens der gelösten Komponente zu ermitteln. Hierzu wurden folgende theoretische Überlegungen angestellt:

Setzt man die *Lorenz-Lorentz*-sche Gleichung für eine Mischung aus zwei Komponenten an, so erhält man bekanntlich

$$\frac{n_{\mathfrak{L}}^2 - 1}{n_{\mathfrak{L}}^2 + 2} = \varphi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} + \varphi_2 \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \,. \qquad [1]$$

Hierin bedeuten $n_{\mathfrak{L}}$, n_1 und n_2 die Brechungsindizes der Lösung, des Lösungsmittels und der gelösten Substanz. φ_1 und φ_2 die Volumenbrüche von Lösungsmittel und gelöster Substanz. Handelt es sich nun um sehr verdünnte Lösungen (mit Konzentrationen $< 10^{-2}$ g/ccm) kann man $n_{\mathfrak{L}} \simeq n_1$[2]), $\varphi_1 = 1$ und $\varphi_2 = c_2 V_{s02}$ setzen. (c_2 = Gewichtskonzentration in g/ccm, V_{s02} = spez. Volumen der reinen Substanz 2 = „wahres" spez. Volumen.)

Mit diesen Vereinfachungen wird aus Gl. [1]

$$\frac{n_{\mathfrak{L}}^2 - n_1^2}{n_1^2 + 2} = \frac{(n_{\mathfrak{L}} - n_1) 2 n_1}{n_1^2 + 2} = c_2 V_{s02} \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} = \frac{4\pi c_2 N_L}{3 M_2} \alpha_2 \qquad [2]$$

(M_2 = Molgewicht, α_2 = Polarisierbarkeit der reinen Komponente 2).

$4\pi N_L \alpha_2/3$ ist die Molrefraktion der in Lösung befindlichen Komponente 2. Durch Vergleich mit der rechten Seite von Gl. [2] ist zu ersehen, daß man für [2] mit $n_{\mathfrak{L}} - n_1 = \Delta n$ auch schreiben kann:

$$\frac{\Delta n}{c_2} = V_{s02} \frac{n_2^2 - 1}{n_2^2 + 2} \cdot \frac{n_1^2 + 2}{2 n_1} = \frac{4\pi N_L}{3 M_2} \alpha_2 \frac{n_1^2 + 2}{2 n_1} \,. \qquad [3]$$

Man erhält also das Brechungsinkrement entweder als Funktion von α_2 oder von n_2 und ihrem wahren spezifischen Volumen. Dieser Ausdruck stellt unabhängig von dem hier betrachteten System den allgemeinen

[1]) Das Lösen oder Knüpfen von Wasserstoffbrücken sollte theoretisch einen Einfluß auf die Molpolarisation besitzen, da sie aber nach den Untersuchungen von *Arshid, Giles, McLure, Oglivie* u. *Rose* (20) nur äußerst geringe Veränderungen zu verursachen scheint, konnte sie in der hier interessierenden Diskussion unbeachtet bleiben.

[2]) Bei einer 1%igen wäßrigen Lösung eines Proteins ist $n_{\mathfrak{L}} = 1{,}3353$ gegenüber 1,3333 des Wassers ($\lambda = 436$ mμ).

Zusammenhang zwischen der Differenz Δn und den betreffenden Brechungsindizes der beteiligten Stoffe in sehr verdünnten Lösungen dar, vorausgesetzt, daß diese annähernd ideal sind.

Wenn jetzt die Veränderungen des Brechungsinkrements einer Proteinlösung beim Erwärmen betrachtet werden sollen, so kann eine formelmäßige Beschreibung nur dann erfolgreich sein, wenn gewisse Annahmen über die Art des den Vorgang beherrschenden Mechanismus gemacht werden. Wenn Änderungen der Polarisierbarkeit ausgeschlossen und nur Dichteänderungen in Betracht gezogen werden, so interessieren auch nur diejenigen, die durch die unmittelbare Anwesenheit des Proteins verursacht werden können. (Die Dichteänderungen des Lösungsmittels werden ja bei der Messung durch Bestimmung der „Blindwerte" abgezogen!). Das Protein ruft in seiner unmittelbaren Umgebung eine Änderung der Wasserstruktur hervor, es ist von einer Hydrathülle umgeben und enthält mehr oder weniger tief in sein Inneres eingedrungene Wassermoleküle. Durch die Ladungen auf seiner Oberfläche und seiner Gegenionen erhalten die Wassermoleküle eine besondere Struktur. Sie besitzen durch die Elektrostriktion eine höhere Dichte als im Normalzustand. Dichteänderungen können daher nicht nur im Proteinmolekül selbst durch Auflockerung seines inneren Gefüges auftreten, sondern auch dadurch, daß das in der Hydrathülle gebundene Wasser in solches normaler Dichte umgewandelt wird. Letzteres entspräche dem Vorgang einer Dehydratation.

Für die folgende Näherungsrechnung sollen nun die Lösungsmittelmoleküle (Index 1), die Proteinmoleküle (Index 2) und die als Hydrat vorliegenden Wassermoleküle (Index 3) jeweils als gesonderter Bestandteil einer Mischung angesehen werden. Die Moleküle des Hydrats sollen dabei die gleiche Polarisierbarkeit besitzen wie die des normalen Wassers[1]).

Geht man von Gl. [1] aus, so lassen sich folgende Beziehungen für eine beliebige Bezugstemperatur (Index 0) aufstellen

$$\left(\frac{n_{\mathfrak{L}}^2-1}{n_{\mathfrak{L}}^2+2}\right)_0 = \varphi_1\left(\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)_0 + \varphi_2\left(\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right)_0 + \varphi_3\left(\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2}\right)_0 . \quad [4]$$

[1]) Die gleichzeitig vorhandenen H- und Cl-Ionen brauchen nicht berücksichtigt werden, da ihre Konzentration bei den betrachteten Vorgängen unverändert bleibt.

Auf die gleiche Weise wie bei Gl. [2] erhält man daraus

$$\left(\frac{\Delta n\, 2 n_1}{n_1^2+2}\right)_0 = \varphi_2\left(\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right)_0 + \varphi_3\left(\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2}\right)_0 . \quad [4a]$$

Beim Erwärmen auf eine Temperatur ϑ soll die Annahme gemacht werden, daß sowohl eine Ausdehnung des Proteins als auch eine Abnahme der Hydratation eintreten kann.

Obwohl bei der Ausdehnung des Proteins dessen *wahre* Dichte abnimmt, bleibt die Zahl der Proteinmoleküle je Volumeneinheit praktisch konstant ($c \sim 10^{-3}$). Man kann sich die Ausdehnung jedoch so vorstellen, als ob das Innere des Proteins dabei „leeren Raum" aufnimmt, der die Polarisierbarkeit Null besitzt. Der je Volumeneinheit aufgenommene leere Raum muß aber ein entsprechendes Volumen, das mit Wassermolekülen aufgefüllt ist, verdrängen. Die Volumenfraktion des Lösungsmittels wird daher um einen gewissen Betrag $\Delta \varphi_1{}^*$ abnehmen müssen.

Bei der Dehydratation werden eine Anzahl Moleküle die Hydrathülle verlassen und in normale Wassermoleküle übergehen; φ_3 muß daher um $\Delta \varphi_3$ vermindert, φ_1 um einen weiteren Betrag $\Delta \varphi_1$ vermehrt werden.

Bei einer Temperatur ϑ ist also:

$$\left(\frac{\Delta n\, 2 n_1}{n_1^2+2}\right)_\vartheta = (\Delta \varphi_1 - \Delta \varphi_1{}^*)\left(\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2}\right)_\vartheta + \varphi_2\left(\frac{n_2^2-1}{n_2^2+2}\right)_\vartheta + (\varphi_3 - \Delta \varphi_3)\left(\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2}\right)_\vartheta . \quad [5]$$

Der Brechungsindexquotient

$$((n_1^2-1)/(n_1^2+2))_0$$

hat bei 45 und 20 °C Werte, die sich nur in der 4. Dezimale unterscheiden; der entsprechende Quotient für das Protein ändert sich zwar, doch nur infolge der Ausdehnung, was durch eine genau gleiche Änderung in φ_2 wieder wettgemacht wird. Die entsprechenden Glieder heben sich daher bei der folgenden Subtraktion heraus.

Wird nun Gl. [5] von [4a] subtrahiert, erhält man:

$$\frac{2 n_1}{n_1^2+2}(\Delta n_0 - \Delta n_\vartheta) = (\Delta \varphi_1{}^* - \Delta \varphi_1)\frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} + \Delta \varphi_3 \frac{n_3^2-1}{n_3^2+2} . \quad [6]$$

Nun muß offensichtlich gelten $\Delta \varphi_1 / V_{s01} = \Delta \varphi_3 / V_{s03}$, wenn V_{s01} und V_{s03} die wahren spezifischen Volumen des Wassers im Normalzustand und im Hydratzustand sind. Weiterhin gilt wegen der Voraussetzung der gleichen Polarisierbarkeit von Normalwasser und Hydratwasser

$$\frac{n_3^2-1}{n_3^2+2} V_{s03} = \frac{n_1^2-1}{n_1^2+2} V_{s01} .$$

Es ist also

$$\Delta \varphi_3 \frac{n_3^2 - 1}{n_3^2 + 2} = \Delta \varphi_1 \frac{n_1^2 - 1}{n_1^2 + 2} .$$

Einsetzen in Gl. [6] ergibt dann mit $\Delta n_0 - \Delta n_\vartheta = \Delta (\Delta n)$

$$\Delta (\Delta n)\, 2 n_1/(n_1^2 - 1) = \Delta \varphi_1^* . \qquad [7]$$

Die Änderung des Brechungsindex gibt somit die Änderung des Volumenbruchs um den Betrag an, um den sich das Protein im gelösten Zustand je Volumeneinheit ausdehnt. Nach Division durch die Gewichtskonzentration erhält man die Änderung seines wahren spezifischen Volumens.

Aus den dilatometrischen Messungen erhält man die Änderung des partiellen bzw. mittleren spezifischen Volumens des Proteins beim Erwärmen. Macht man die Annahme, daß sich diese Änderung aus der des wahren spezifischen Volumens und des des Hydratwasservolumens zusammensetzt, so muß gelten

$$\Delta v_{rel} = \Delta \varphi_1^* + \Delta \varphi_h , \qquad [8]$$

wenn $\Delta \varphi_h$ die Änderung des Volumenbruchs des Hydratwassers bedeutet. In Verbindung mit Gl. [7] erhält man dann

$$\Delta \varphi_h = v_{rel} - \Delta (\Delta n)\, 2 n_1/(n_1^2 - 1) . \qquad [9]$$

Berechnet man aus den gemessenen Werten für Δn und Δv_{rel} die Größen $\Delta \varphi_1^*/c_2$ und $\Delta \varphi_h/c_2$ für verschiedene Temperaturen, so erhält man die auf Abb. 6 dargestellten Kurven *a* und *b*. Sie stellen die Anteile beider Größen je Gramm Protein bei verschiedenen Temperaturen dar. Kurve *a* ist also die relative Volumenänderung des Proteins beim Erwärmen, während die Kurve *b* die relative Änderung der Hydratation wiedergibt.

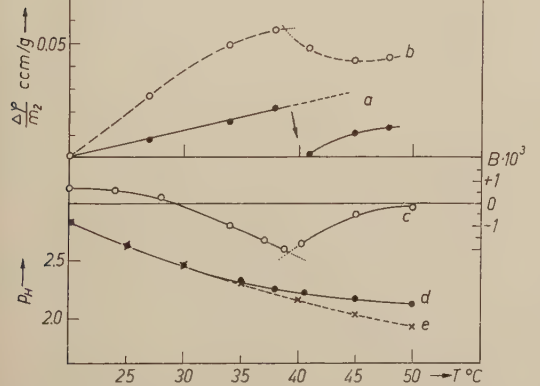


Abb. 6. Vergleichende Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Größen $\Delta \varphi_1^*/m_2$ (Kurve a), $\Delta \varphi_h/m_2$ (Kurve b), des 2. Virialkoeffizienten B (Kurve *c*), – aus Abb. 5 entnommen – und des pH-Wertes einer Chymotrypsinogenlösung (Kurve *d*) neben einer HCl-Lösung (Kurve *e*) mit gleichem Ausgangswert des pH. Die möglichen Sprungstellen bei den Kurven *a* und *b* sind durch Pfeile markiert

Bei letzterer ist zu bedenken, daß es sich um eine fiktive Größe handelt, denn eine wirkliche Angabe von $\Delta \varphi_3$ ist wegen der Unkenntnis von $V_{s\vartheta 3}$ besonders für verschiedene Temperaturen nicht möglich. Die Änderung der Größe $\Delta \varphi_h$ mit der Temperatur kann daher so gedeutet werden, daß sich entweder die Dichte einer unveränderten Zahl von Hydratwassermolekülen ändert oder bei unveränderter Dichte der Hydrathülle die Zahl der darin enthaltenen Moleküle abgenommen hat, was beide Male auf das Gleiche herauskommt. Legt man die Zahlen zugrunde, die *Charlwood* (5) für die Elektrostriktion einiger Proteine angibt, so ist die hier beobachtete maximale Änderung des Hydratationsanteils von 0,055 ccm g bei etwa 38° etwa doppelt so groß wie die für verschiedene isoelektrische Proteine gefundenen Werte. Beim Übergang vom isoelektrischen Punkt zu einem pH-Wert von etwa 2,5, wo praktisch alle anionischen Gruppen nicht mehr dissoziiert sind, wäre aber noch etwa 0,01 ccm pro Gramm abzuziehen, so daß die Elektrostriktion eigentlich nur 0,015 ccm pro Gramm betragen dürfte. Noch geringere Werte für die Elektrostriktion erhält man bei Anwendung des Verfahrens von *Edsall* (17), wonach diese je Ladungspaar 18 ccm/Mol Protein betragen soll. Chymotrypsinogen enthält nach (16) 36 saure und 19 basische Gruppen. Liegen am isoelektrischen Punkt 19 Ladungspaare vor, errechnet sich eine Volumenabnahme von $18 \cdot 19/2{,}5 \cdot 10^4 = 0{,}013$ ccm/g Protein, davon für den Übergang zu pH 2,5 noch 0,01 abgezogen, ergeben nur 0,003 ccm/g Protein. Diese Unstimmigkeiten mit den beobachteten auf der Dehydratation beruhenden Volumeneffekten lassen vermuten, daß die Elektrostriktion nicht allein die Hydrathülle, sondern auch das Proteinvolumen beeinflußt, da der beobachtete Effekt die Mindeständerung der Hydratation angeben sollte.

Aus den mitgeteilten Ergebnissen geht hervor, daß zwischen den Änderungen der Brechungsindizes und denen des spezifischen Volumens der Lösung eine weitgehende Parallelität besteht. Es ist deutlich zu erkennen, daß bis zu Temperaturen von etwa 40° das $\Delta \varphi_1^*$, was ja der Änderung des „*wahren*" spezifischen Volumens des Proteins entspricht, in der Tat zunimmt, und zwar insgesamt um etwa 0,02 ccm/g Protein.

Neben dieser Änderung läuft aber eine erhebliche Änderung des Hydratationszustandes einher. Die Menge des abgegebenen Hydratwassers bzw. die Dichteänderung der Hydrathülle steigt bis etwa 35° stark, dann nur noch wenig an. Eine Entscheidung darüber, ob hier auch eine sprunghafte Änderung einsetzt, ist nicht möglich, da zu wenig Meßwerte vorliegen. Bei höherer Temperatur wird anscheinend wieder etwas Wasser vom Protein aufgenommen.

Die Vermutung, daß bei 38° die Grenze der maximal möglichen Dehydratation erreicht wird, steht im Einklang mit dem für 35° gefundenen Reibungsverhältnis des Proteins. Dieses ändert sich vom Wert 1,22 bei 20° auf etwa 1,04. Zum Verständnis dieser

Änderung muß davon ausgegangen werden, daß das Protein bei 20° sicherlich stark hydratisiert und seine Gestalt einem gestreckten oder abgeplatteten Ellipsoid ähnlich ist. Den relativ großen Reibungsquotienten auf eine Hydratation eines kugelförmigen Proteins zurückzuführen, dürfte wahrscheinlich nicht richtig sein. In diesem Falle müßte das Protein unter Zugrundelegung der Diagramme von *Oncley* (19) 0,7 g Hydratwasser/g Protein enthalten, was trotz des relativ kleinen partiellen spezifischen Volumens (welches für Proteine im Durchschnitt 0,74–0,75 beträgt) als etwas hoch erscheint. Eine Abweichung von der Kugelgestalt sollte demnach wahrscheinlich sein. Die Änderung des Reibungsverhältnisses auf einen Wert von etwa 1 bei 35° erweckt jedoch den Eindruck, daß das Protein hierbei einen Teil seiner Hydrathülle verloren und durch Veränderungen seiner inneren Struktur eine kugelförmige Gestalt angenommen hat. (Die nicht hydratisierte Kugel besitzt gegenüber allen anderen Formen des gleichen Volumens den kleinsten Reibungswiderstand!). Wenn wegen der etwas erhöhten Unsicherheit der Meßergebnisse bei höherer Temperatur nicht unbedingt gesagt werden kann, daß es sich bei 35° um eine nicht hydratisierte Kugel handeln *muß*, so ist doch die Annäherung an dieses Bild unverkennbar.

Diese Befunde sind insofern bemerkenswert, als sie die Ergebnisse der Messungen der Volumenänderungen und des Brechungsinkrements stützen. Obwohl es sich in beiden Fällen um Methoden handelt, die nur indirekt etwas über den Hydratationszustand des Proteins aussagen können, sind sie in physikalischer Hinsicht völlig unabhängig voneinander. Die Hypothese, daß das Chymotrypsinogen beim Erwärmen auf Temperaturen von etwa 35 bis 40° im p_H-Gebiet zwischen 2,5 und 3 weitgehend dehydratisiert wird, steht im Einklang mit den Vermutungen, die für das Temperaturgebiet oberhalb 40° bereits von *Eisenberg* und *Schwert* (7) ausgesprochen worden sind. Die leichte Aussalzbarkeit des Proteins in diesem Zustand durch Elektrolyte hat nämlich große Ähnlichkeit mit einem Verhalten, das sonst nur bei lyophoben Kolloiden beobachtet wird. *Eisenberg* und *Schwert* glaubten allerdings, daß das eine Eigenschaft des bereits denaturierten, besser gesagt umgewandelten Proteins sei. Wenn das grob gesehen auch richtig ist, zeigen jedoch die Berechnungen der Hydratation und auch Messungen der Lichtstreuung des Proteins im Gebiet zwischen 35 und 40° in Gegenwart von NaCl (Ionenstärke 0,05 vgl. Abb. 1 Kurve *b*), daß bereits hier eine Tendenz zur Aggregation vorliegt. Der Gewichtsmittelwert des aus Lichtstreuungsmessungen berechneten Molgewichts steigt bis 38° etwa auf den vierfachen Betrag des Ausgangswertes an. Nach der Umwandlung steigt die Bildungstendenz für größere Aggregate noch wesentlich stärker an, wie aus Abb. 1 zu ersehen ist.

In Abb. 6 ist zum Vergleich die Abhängigkeit der Größe B von der Temperatur mit eingezeichnet, die aus den Messungen bei einer Ionenstärke $< 0{,}01$ und p_H 2,5 ermittelt worden ist (vgl. Abb. 5). Da diese Größen nur aus Messungen bei 90° gewonnen worden sind und inzwischen neue Messungen angestellt wurden, deren etwas umfangreiche Erörterungen in einer anderen Arbeit Platz finden sollen, möge an dieser Stelle auf eine nähere Interpretation dieser Ergebnisse verzichtet werden. Die angegebenen Werte von B, obwohl sie noch nicht ganz korrekt sind, deuten darauf hin, daß beim Erwärmen tiefgreifende Veränderungen in den Beziehungen zwischen Protein und Lösung eintreten müssen. Dabei ist zu berücksichtigen, daß irgendwelche Änderungen in den Ladungsverhältnissen des Proteins nicht stattgefunden haben, wie aus den p_H-Messungen (vgl. Abb. 6) hervorzugehen scheint.

Das bei der Umwandlung entstandene Protein – das als reversibel denaturierte Form bezeichnet werden kann – unterscheidet sich vom nativen Protein bei 35–40° durch ein höheres Reibungsverhältnis (1, 17), durch eine gesteigerte Empfindlichkeit gegenüber Elektrolytzusatz und durch eine mit steigender Temperatur zunehmende Tendenz, Wasserstoffionen zu binden. Hier scheint ein Gleichgewicht zu herrschen zwischen der durch die Umwandlung entstandenen und einer um drei Wasserstoffionen reicheren Form, von der *Eisenberg* und *Schwert* (7) glaubten, daß es sich um das eigentliche denaturierte Protein handle. Dieses Gleichgewicht verschiebt sich beim Erwärmen zur wasserstoffreicheren Form, welche in der Nähe von 50° fast allein vorhanden ist und die in Elektrolytlösungen auch eine besonders geringe Löslichkeit besitzt. Da im Gebiet von p_H 2,5 nur Reaktionen der Carboxylgruppen in Frage kommen, müssen bei der Bindung von Wasserstoffionen negative Ladungen neutralisiert werden. Das bedeutet einen Anstieg der Zahl der positiven Ladungen des Proteins um 3, was im Einklang mit

dem Wiederanstieg von B oberhalb 40° (vgl. Abb. 6 Kurve *c*) steht, denn B ist vom Quadrat der Proteinladung abhängig (18).

Die beobachtete Änderung des Temperaturkoeffizienten der optischen Drehung oberhalb 40° ist zwar deutlich, aber doch zu gering, um daraus auf eine Änderung der Sekundärstruktur schließen zu können. Vorstellungen, daß die hier beobachtete Umwandlung in einer Aufrollung der α-Helix bestehen könnte, können daher kaum zutreffend sein. Die Volumenvergrößerung der Proteinpartikeln beim Erwärmen, die zur Bildung von inneren Hohlräumen führt, kann nur die Folge einer Änderung der Tertiärstruktur des Proteins sein; das Gleiche gilt für die sprunghafte Umwandlung, bei welcher die neu entstandenen Hohlräume restlos mit Lösungsmittel angefüllt werden. Über die Art der Strukturänderung lassen sich mit Hilfe der vorliegenden Ergebnisse gewisse begrenzte Aussagen machen. Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß das bei Zimmertemperatur stark hydratisierte Chymotrypsinogen eine von der Kugelform abweichende Gestalt besitzt. Beim Erwärmen auf Temperaturen bis zu 40° verliert es sein Hydratwasser bis auf kleine Reste, vergrößert dabei sein Volumen um etwa 2% und nimmt Kugelgestalt an. Die Volumenzunahme mag dabei eine Folge der Gestaltsänderung in Richtung auf die Kugelform, diese wieder eine Folge des Verlustes der Hydratwassermoleküle sein. Hierbei ist es denkbar, daß elektrostatische Wechselwirkungen der über die Oberfläche der Proteinmoleküle verteilten Ladungen im hydratisierten Zustand dielektrisch abgeschwächt werden, sich aber nach Verlust des Hydratwassers verstärkt auswirken. Bei der Umwandlung bildet sich dann infolge des „Aufgehens" einiger Wasserstoffbindungen aus der Kugel ein Ellipsoid mit dem Achsenverhältnis von etwa 4:1. Da die Meßergebnisse darauf hinweisen, daß oberhalb 40° nur wenig Hydratwasser gebunden sein dürfte, ist diese Annahme ziemlich wahrscheinlich. Auf alle Fälle befindet sich das Protein in diesem Gebiet in einem Zustand, in dem es seiner Umgebung eine größere Oberfläche anbietet[1]).

Das bei Abwesenheit von Hydratwasser maximale Achsenverhältnis der Partikel von 4:1 ist kaum mit der Vorstellung der Bildung einer geraden langgestreckten Röhre oder Spirale vereinbar, wenn das Modell von *Pauling* und *Corey* zugrunde gelegt wird. Nach *Wilcox* und Mitarb. (16) enthält Chymotrypsinogen etwa 190 Aminosäuren. Da in der α-Helix 3,6 Aminosäuren in einer Spiralwindung angeordnet sind und der Windungsabstand 1,5 Å beträgt, wäre eine einzige Spirale aus 190 Aminosäuren $190 \cdot 1{,}5/3{,}6 = 80$ Å lang und besäße einen Durchmesser von zirka 11 Å. Ein solches Gebilde hat ein Achsenverhältnis von etwa 8:1. Wenn eine Entfaltung in diesem Sinne stattfände, dann allenfalls nicht zu einem völlig gestreckten Stäbchen, sondern zu einem mehr gewundenen oder geknäuelten Gebilde.

Eine andere Vorstellung wäre ein Mechanismus, bei welchem ein Gebilde aus gewundenen Röhren, welche zunächst isometrisch angeordnet sind, sich so verändert, daß die Röhren nebeneinander zu liegen kommen und auf diese Weise eine Scheibe von der Dicke der Röhren bilden. Bei Anordnung von drei oder vier Röhren nebeneinander ist die Ähnlichkeit mit einem abgeplatteten Rotationsellipsoid vom Achsenverhältnis 1:0,25 ziemlich groß. Eine Entscheidung zugunsten des einen oder anderen Modelles ist zunächst nicht möglich; hier müssen weitere Untersuchungen weiterhelfen.

Was die Ergebnisse der kinetischen Messungen anbetrifft, so ist ihre Deutung so lange schwierig, als über die Geschwindigkeiten der einzelnen neben- oder nacheinander herlaufenden Schritte – Strukturänderung und Dehydratation – keine Aussagen gemacht werden können. Wenn auch Hydratations- und Ionenreaktionen sehr schnell verlaufen, so läßt sich über ihren Einfluß auf den Gesamtverlauf nur schwer eine Schätzung vornehmen.

Es sei schließlich noch bemerkt, daß eine der sprunghaften Umwandlung ähnliche Erscheinung bei anderen von uns untersuchten Proteinen bisher nicht beobachtet worden ist. Doch lassen sich Änderungen der Hydratation und des wirklichen spezifischen Volumens mit der Temperatur nachweisen, worüber ebenfalls später berichtet werden soll.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft und dem Verband Chemischer Industrie möchten wir dafür danken, daß sie durch Gewährung von Beihilfen die Durchführung dieser Arbeit ermöglicht haben.

[1]) Das geht nicht nur aus dem Neuerscheinen von drei Carboxylgruppen hervor, sondern, wie in anderem Zusammenhang festgestellt werden konnte, auch aus einer Angreifbarkeit neuer Disulfidgruppen, die bei niederer Temperatur verborgen sind.

Zusammenfassung

Um Aufschlüsse über die Strukturänderungen der Proteine durch milde Einwirkung von außen zu erhalten, wurde die reversible Wärmedenaturierung des Chymotrypsinogens bei p_H 2,5–3,0 im Temperaturbereich von 20–50° untersucht. Da bereits ältere Untersuchungen von *Eisenberg* und *Schwert* (7) vorliegen, wurden die Versuchsbedingungen so gewählt, daß Vergleiche möglich waren.

Messungen des Brechungsinkrements, der Lichtstreuung, des p_H-Wertes, der Volumenänderung, des Molgewichts und der Sedimentationskonstante wurden in Abhängigkeit von der Temperatur vorgenommen, wobei für die Differentialrefraktometrie ein Apparat gebaut wurde, mit dem auch kinetische Messungen gemacht werden konnten.

Alle Methoden konnten nachweisen, daß das untersuchte Protein zwischen 38 und 40°C eine reversible sprunghafte Umwandlung erleidet, nachdem es sich bis zu diesen Temperaturen unter Bildung innerer „Hohlräume" ausgedehnt hat.

Theoretische Überlegungen kommen zu dem Schluß, daß beim Erwärmen außer der Zunahme des wahren Partikelvolumens eine Abnahme der Menge des Hydratwassers eingetreten sein muß; die zahlenmäßige Auswertung der Meßergebnisse konnte zeigen, daß die Volumenzunahme etwa 2% ausmacht, während bis 38° 0,055 ccm Wasser pro g Protein abgegeben werden. Bei der Umwandlung geht die Volumenzunahme völlig zurück, die Hydratation nimmt jedoch nur leicht ab.

Da das Reibungsverhältnis bei 35° den Wert 1,04, bei 45° den Wert 1,17 besitzt, wird schließlich der Schluß gezogen, daß das Chymotrypsinogen beim Erwärmen in eine wenig hydratisierte Kugel übergeht, sich aber oberhalb 38° durch Umordnung seiner Strukturelemente in ein Ellipsoid vom Achsenverhältnis 4:1 umwandelt.

Schrifttum

1) Vgl. *Springall, H. D.*, The Structural Chemistry of Proteins (London 1954).
2) *Pauling, L.* u. *R. B. Corey*, Proc. Nat. Acad. Sci. (Wash.) **37**, 282 (1951).
3) *Yang, J. T.* u. *P. Doty*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 761 (1957).
4) *Perutz, M. F.*, Rep. Progr. Chem. **48**, 131 (1952); vgl. auch Zusammenstellung bei (1).
5) *Charlwood, P. A.*, J. Amer. Chem. Soc. **79**, 776 (1957).
6) *Stauff, J.*, Kolloid-Z. **146**, 48 (1956).
7) *Eisenberg, M. A.* u. *G. W. Schwert*, J. Gen. Physiol. **34**, 583 (1951).
8) *Wu, H.*, Chinese Physiol. **16**, 323 (1932).
9) *Ühlein, E.* u. *J. Stauff*, Kolloid-Z. **142**, 150 (1955).
10) *Schultz, G. V.*, *O. Bodman* u. *H. J. Cantow*, Z. Naturforschg. **7a**, 766 (1952).
11) *Archibald, W. J.*, J. Phys. Chem. **51**, 1204 (1947).
12) *Schachman, H. K.* u. *W. F. Harrington*, J. Polymer Sci. **12**, 379 (1954).
13) *Weichselbaum, T. E.*, Amer. J. Clin. Path. Techn. Sci. **10**, 40 (1946).
14) *Brodsky, A. E.* u. *N. S. Fillippowa*, Z. phys. Chem. (B) **23**, 399 (1954). (Zit. nach *Landolt-Börnstein* i. Tabellen 3. Erg.-Bd. S. 1704.)
15) *Hasserodt, U.* u. *J. Vinograd*, Proc. Nat. Acad. Sci. (1958) im Druck.
16) *Wilcox, P. E.*, *J. Kraut*, *R. D. Wade* u. *H. Neurath*, Biochim. Biophys. Acta **24**, 72 (1957).
17) *Edsall, J. T.* in The Proteins, Vol. I B (Herausgeber *H. Neurath* u. *K. Bailey*) S. 549ff. (New York 1953).
18) *Doty, P.* u. *J. T. Edsall*, Adv. Protein Chem. **6**, 65ff. (New York 1951).
19) *Oncley, J. L.*, Ann. N. Y. Acad. Sci. **41**, 121 (1941).
20) *Arshid, F. M.*, *G. H. Giles*, *B. C. McLure* *A. Ogilvie* u. *T. J. Rose*, J. Chem. Soc. London **1955**, 67.

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Mainz

Orientierte Kristallisation des Polyäthylens auf Steinsalz

Von E. W. Fischer

Mit 15 Abbildungen in 19 Einzeldarstellungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 31. Mai 1958)

Die dünnen Schichten vieler synthetischer Hochpolymerer, die aus verdünnten Lösungen auf amorpher Unterlage wie Glas oder Kollodium auskristallisieren, zeigen im Elektronenbeugungsdiagramm Texturorientierung. Eine bestimmte Gitterrichtung steht senkrecht zur Unterlage, um diese Normale sind die Kristalle jedoch regellos verteilt. Dieses Verhalten wurde außer beim Polyäthylen (1, 2) auch bei Polyurethan und verschiedenen Polyamiden (6-Nylon, 11-Nylon, 8-Nylon und 6–10-Nylon) beobachtet (3, 4),

Bei niedermolekularen Stoffen sind viele Fälle bekannt, wo sich bei der Kristallisation aus der Lösung oder Dampfphase auf einer Kristalloberfläche als Träger die weitergehende „azimutale Orientierung" einstellt. Hier sind über die Texturorientierung hinaus auch noch zwei Gitterrichtungen in den parallel liegenden Netzebenen von Träger- und Gastkristall parallel orientiert (Epitaxie). *J. Willems* und *I. Willems* (5) haben kürzlich gezeigt, daß erstaunlicherweise auch Hochpolymere orientiert aufwachsen können. Polyäthylen (Marlex 50) kristallisiert nach ihren Beobachtungen auf Steinsalz in Form kleiner lichtmikroskopisch erkennbarer Nadeln, die in die Richtungen [110] und [110] weisen. Ähnliche Versuche wurden von uns im Zusammenhang mit dem Lamellenwachstum des Polyäthylens durchgeführt.

Weitergehende Untersuchungen der orientierten Aufwachsungen mit den Methoden der Elektronenbeugung und Elektronenmikroskopie schienen uns in zweierlei Hinsicht interessant zu sein. Erstens sollte das für die Diskussion der Epitaxieerscheinungen wichtige Aufwachsgesetz gefunden werden.

Zweitens war zu hoffen, daß die Untersuchung dieses Sonderfalles weitere Einsichten in den Kristallisationsprozeß hochpolymerer Stoffe vermittelt, der nach neueren Arbeiten (1, 2, 6) in ganz überraschender Weise abläuft.

Experimentelle Methoden

Die Herstellung der Aufwachsschichten ist sehr einfach. 0,02 bis 0,2%ige Lösungen von Polyäthylen wurden auf (001)-Steinsalzspaltflächen in geeigneter Menge aufgebracht. Dabei wurden Lösung und Unterlage auf 110° gehalten, um vorzeitige Kristallisation des Polyäthylens zu verhindern. Man muß frische Spaltflächen und wasserfreies Lösungsmittel verwenden. Die durch Abkühlung auskristallisierten Polyäthylenschichten wurden mit einem Kohlefilm bedampft, der nach dem Ablösen der Schichten im destillierten Wasser als Trägerfolie dient. Gegebenenfalls wurde zur Kontraststeigerung für elektronenmikroskopische Abbildungen mit Gold/Palladium oder Thoriumfluorid unter 25° bedampft. Die Schichten wurden dann auf gebräuchlichen Objektträgernetzen aufgefangen.

Die Elektronenbeugungsversuche bereiten bei hochpolymeren Substanzen gewisse Schwierigkeiten. Befindet sich das Präparat in der Objektschleuse des Elektronenmikroskopes (Strahlengang nach *Boersch*), so verschwinden die Beugungsringe bei den gebräuchlichen Strahlenintensitäten (ca. 40 μA Strahlungsstrom) in kurzer Zeit. Durch die Elektronenbestrahlung finden Vernetzungen statt, und die Präparate gehen in einen amorphen Zustand über. Gute Beugungsdiagramme erhält man nur, wenn die Objektbelastung so weit herabgesetzt wird, daß erst Belichtungszeiten von 2 bis 5 Minuten zu einer normalen Plattenschwärzung führen*). Mit kürzeren Belichtungszeiten kommt man aus, wenn man das Zusatzgerät für Elektronenbeugung verwendet, das beim *Zeiss*-Mikroksop EM 8 unterhalb der Projektionslinsen angebracht werden kann. Die Objektbelastung ist dort bei gleicher Reflexintensität wesentlich geringer. Außerdem kann das Präparat an dieser Stelle um alle erforderlichen Achsen gedreht werden.

Das Aufwachsgesetz

Die orientiert aufgewachsenen Polyäthlenschichten ergeben je nach Ausgangsmaterial und Kristallisationsbedingungen etwas voneinander abweichende Beugungsdiagramme. Wie noch gezeigt werden wird, liegt allen diesen Schichten dasselbe Aufwachsgesetz zu Grunde. Die Abweichungen entstehen durch spezielle, später beschriebene Fehlorientierungen, durch die die Anzahl der in Reflexionsstellung liegenden Netzebenen beträchtlich zunimmt. Wenn diese fehlen, d. h. wenn alle Polyäthylenkristalle infolge der Einwirkung der Steinsalzunterlage ziemlich einheitlich orientiert sind, so ergeben sich Elektronenbeugungsdiagramme wie in Abb. 1 (Normalform der orientierten Aufwachsung). Hier treten außer einigen sehr schwachen *Debye-Ringen*, die in der Reproduktion nicht mehr zu erkennen sind, einzelne Reflexe auf, die die azimutale Orientierung der Polyäthylen-Kristallite aufzeigen. Die Reflexe lassen sich in zwei Systeme ordnen, die gegeneinander um 90° verdreht sind. In Abb. 1b sind die Reflexe eines der beiden Systeme indiziert.

Abb. 1a. Elektronenbeugungsdiagramm einer auf (001)-NaCl orientiert aufgewachsenen Polyäthylenschicht. Marlex 50 aus 0,02%iger Xylol-Lösung

Abb. 1b. Indizierung des Beugungsdiagramms

Um das Aufwachsgesetz zu erhalten, muß man die parallel zur Steinsalzspaltfläche liegende Netzebene der Polyäthylenkristallite bestimmen und dann feststellen, wie diese Ebene bezüglich der kristallographischen Richtungen in der Spaltfläche orientiert ist.

*) Beugender Objektbereich ca. 20 $\mu \varnothing$.

Dazu läßt sich das bei der Auswertung der Punktdiagramme von Einkristallen übliche Verfahren anwenden. Man kann Elektronenbeugungsdiagramme als Zentralprojektion derjenigen Schichtebene $((h_1, h_2, h_3))$ des reziproken Gitters auffassen, die in der Tangentialebene der Ausbreitungskugel am Nullpunkt liegt [vgl. *Richter-Knödler* (7)]. Hat man diese Netzebene des reziproken Gitters ermittelt, so ist die Orientierung des Kristallgitters bekannt, da der auf dieser Ebene senkrecht stehende Gittervektor $[h_1, h_2, h_3]$ des Kristallgitters antiparallel zur Einfallsrichtung s_0 orientiert ist. Die Schichtebene $((h_1, h_2, h_3))$ läßt sich leicht aus einem Reflexpaar und dem zwischen ihnen liegenden Winkel ermitteln.

Die Auswertung der Abb. 1 ergibt: Die starken Reflexe (210), (211), (21$\bar{1}$) und (002) gehören zur Schichtebene ((1$\bar{2}$0)) des reziproken Gitters, vgl. Abb. 2. Die Winkel

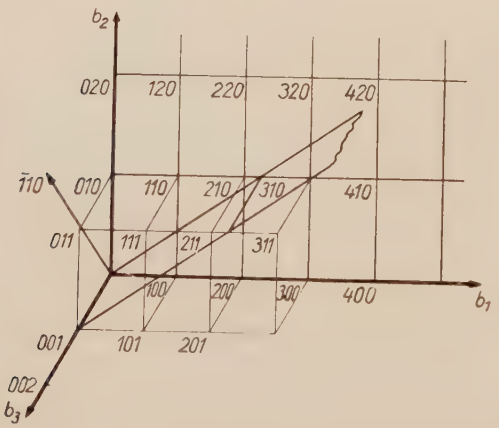


Abb. 2. Reziprokes Gitter von Polyäthylen. $b_1 = 0{,}135\ Å^{-1}$, $b_2 = 0{,}203\ Å^{-1}$, $b_3 = 0{,}394\ Å^{-1}$. Die eingezeichnete Ebene ist die in den Beugungsdiagrammen der orientierten Verwachsungen auftretende Tangentialebene der Ausbreitungskugel

zwischen den Reflexen stimmen innerhalb der Meßgenauigkeit mit den Winkeln zwischen den entsprechenden Netznebenennormalen überein. Nach dem Beugungsdiagramm liegt also der Gittervektor [1$\bar{2}$0] antiparallel zum Elektronenstrahl. Die zu dieser Richtung senkrechte Ebene des Kristallgitters wäre die Aufwachsebene. Sie weicht nur um ca. 3° von der (1$\bar{1}$0) Ebene ab. Weil nach den allgemeinen Erfahrungen bei der Epitaxie*) stets niederindizierte Ebenen als Aufwachsebenen auftreten, ist die (1$\bar{1}$0)-Ebene als Aufwachsebene zu betrachten. Daraus folgt, daß die zur Normalen [1$\bar{1}$0] senkrechte Ebene des reziproken Gitters in der Tangentialebene der Ausbreitungskugel liegt. Sie ist in der Abb. 2 eingezeichnet. Man ersieht aus der Abbildung leicht, daß dann wegen der bei dünnen Plättchen großen Ausdehnung der Intensitätsbereiche und wegen der Gitterverwacklungen sowohl die (21 l)- als auch die (31 l)-Netzebenen reflektieren können. Die sonstigen, mit schwacher Intensität auftretenden Reflexe werden ebenfalls durch Fehlorientierungen verursacht. Auch aus der Winkellage der Reflexe in Beugungsdiagrammen, die man bei schräger Durchstrahlung der Aufwachsschichten erhält, ergeben sich die (110)-Ebenen als Aufwachsebenen.

Die Kettenachsen [001] der Polyäthylenmoleküle liegen demnach parallel zur Steinsalzspaltfläche. Ihre azimutale Orientierung auf dieser Fläche konnte leicht auf folgende Weise festgestellt werden. Die Polyäthylen-Filme wurden vor dem Abschwimmen in Richtung der [001]-Spaltkanten des Steinsalzes mit Gold/Palladium schräg bedampft. Im Elektronenmikroskop zeigte sich dann, daß die Aufdampfrichtung mit der Lage der (002)-Reflexe einen Winkel von 45° bildete. Die [001]-Richtung des Polyäthylens ist also parallel zur [110]-Richtung des Steinsalzes orientiert. Damit ist das Aufwachsgesetz gefunden, in Abb. 3 sind die Netzmuster der miteinander verwachsenen Kristallflächen aufeinander gezeichnet.

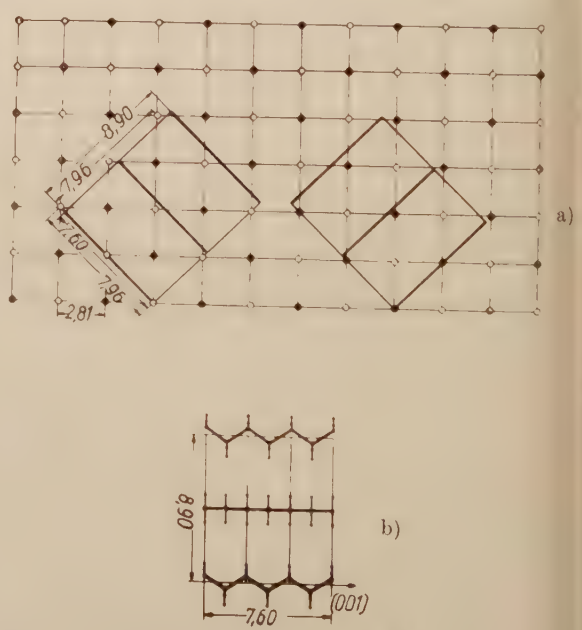


Abb. 3. Orientierte Aufwachsung von Polyäthylen auf Steinsalz. Schematische Darstellung der Netzebenenausschnitte von a) (001)-NaCl. b) (110)-Polyäthylen

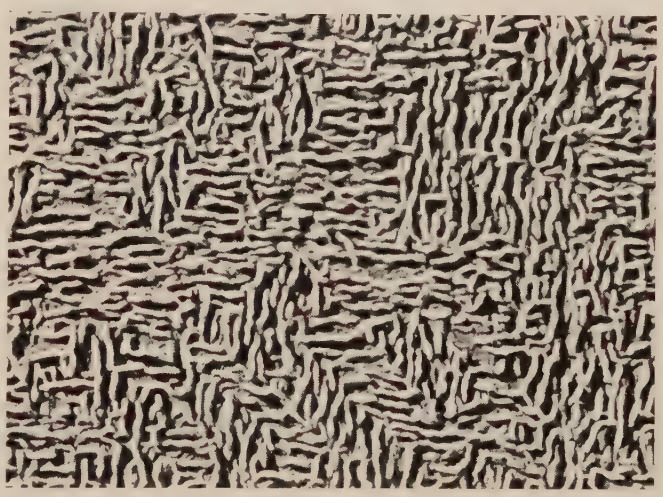
*) Vgl. z. B. die zusammenfassenden Arbeiten von *A. Neuhaus* u. *H. Seifert* (8).

Die folgenden verschiedenen Polyäthylene wurden in Hinblick auf ihre Verwachsung mit (001)-Steinsalz geprüft: Niederdruck-Polyäthylen Marlex 50 ($\bar{M} \sim 100000$), 3 *Ziegler*-Polyäthylene mit $\bar{M} \sim 35000$, 450000 und 1500000, ein wenig verzweigtes Hochdruckpolyäthylen mit $M \sim 22000$ und Hochdruckpolyäthylen Lupolen H (BASF). Die Polymeren waren in Xylol oder Dekalin gelöst, ein Einfluß des Lösungsmittels ließ sich nicht feststellen. Bei allen Sorten stellte sich orientierte Aufwachsung ein, wenn auch z. T. mit der später beschriebenen charakteristischen Abweichung der Kristallit-Orientierung von der Normalform. Ferner wurden Polyäthylenschichten untersucht, die man durch "Sublimation" des Polyäthylens auf einem Steinsalzträger erhält. Dazu wurde Marlex 50 im Vakuum auf 300–350 °C erhitzt. Die Zersetzungsprodukte kondensierten auf einer Steinsalzplatte zu einem Film mit einem optischen Schmelzpunkt von 115 °C, was nach einer Gleichung von *Meyer* und *Van der Wyk* (9) einem unverzweigten Paraffin mit dem Molekulargewicht $M \sim 500$ entspricht*). Auch diese Kondensate wachsen orientiert auf, wie die Abb. 10 zeigt. Die Verwachsung eines Teils der Kristallite mit (110) als Aufwachsebene erklärt vielleicht auch die kürzlich von *Hellwege, Kaiser* u. *Lampe* (10) veröffentlichten Meßergebnisse über die Ultrarot-Absorption solcher Kondensate. Danach ergibt sich für das Verhältnis der integralen Absorptionen der Banden bei 13,7 μ und 13,9 μ ein Wert größer als 1. Ist nämlich $\mathfrak{N}_{(110)}$ die Präparatnormale, so bildet die Polarisationsrichtung der 13,9 μ-Schwingung, [020]-Richtung, mit ihr einen Winkel von 33,5°. Die Schwingungsrichtung der 13,7 μ-Bande bildet dagegen mit der Präparatnormalen einen Winkel von 56,5°. Bei senkrecht einfallendem unpolarisierten Licht ist daher im Mittel die Erregung der 13,9-Bande kleiner als die der 13,7 μ-Bande. Dies kann, auch wenn nicht alle Kristallite in dieser Weise orientiert sind, bei der hohen Kristallinität zu einem Absorptionsverhältnis führen, das größer als 1 ist.

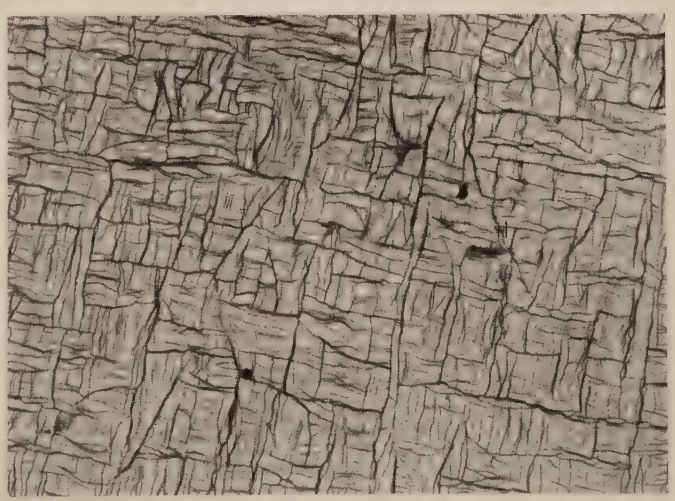
*) Ähnliche Versuche wurden von *Cooper, Keller* und *Waring* (J. Pol. Sci. **11**, 215, 1953) (Polyäthylen auf amorpher Unterlage) und von *Butenuth* (Kolloid-Z. i. Vorber.) (Teflon auf Glas) durchgeführt.

Morphologische Strukturen

Auf amorpher Unterlage entstehen bei der Kristallisation des Polyäthylens aus sehr verdünnten Lösungen dünne Lamellen, in denen die Kettenachsen senkrecht zur Lamellenebene stehen (1, 2). Aus diesen Lamellen können sich bei der Kristallisation aus der Schmelze oder aus höher konzentrierten Lösungen Überstrukturen, wie z. B. die bekannten Sphärolithe, aufbauen (2, 11). Im folgenden soll untersucht werden, welche



a)



b)

Abb. 4. Elektronenmikroskopische Aufnahmen von orientiert auf (001)-NaCl aufgewachsenen Polyäthylenschichten. – a) *Ziegler*-Polyäthylen, $\bar{M} = 4{,}5 \cdot 10^5$, aus 0,02%iger Xylollösung. Unter 25° schräg bedampft mit ThF_4. Photogr. Neg. Vergr. = 18000. – b) *Ziegler*-Polyäthylen, $\bar{M} = 1{,}5 \cdot 10^6$, aus 0,05%iger Xylollösung. Vergr. = 15000

morphologischen Strukturen sich bei den Aufwachsschichten ausbilden und ob auch hier die Lamellen als morphologische Grundform auftreten.

In den elektronenmikroskopischen Aufnahmen Abb. 4a und b sieht man nadelförmige bzw. fibrilläre Gebilde, deren Achsen vorzugsweise in zwei senkrecht aufeinander stehenden Richtungen orientiert sind. Die „Maschenweite" des dadurch entstehenden Netzes und die Nadelabmessungen hängen sicherlich von der Konzentration der Lösungen, von der Polyäthylensorte und von den Kristallisationsbedingungen (Keimzahlen) ab. Dies wurde jedoch nicht näher untersucht. Die Nadeln können auch, wie die von *J.* und *I. Willems* (5) veröffentlichte lichtmikroskopische Aufnahme zeigt, Längen von mehreren μ erreichen. Wenn man die Schichten nicht durch aufgedampfte Kohlefilme stabilisiert, so können sie durch die Spannungen, die beim Trocknen der auf einer Wasseroberfläche abgeschwommenen Schichten entstehen, verzerrt und verstreckt werden. Man erhält dann häufig Strukturen wie in Abb. 5, die an ein zerrissenes Gewebe erinnern.

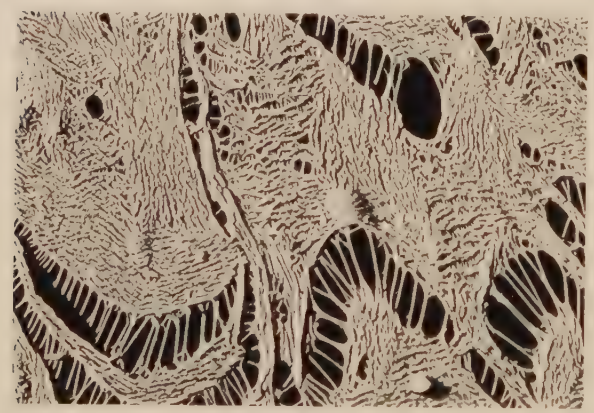


Abb. 5. Verstreckte Polyäthylen-Aufwachsschicht. *Ziegler*-Polyäthylen, $\bar{M} = 1{,}5 \cdot 10^6$, aus 0,05%iger Xylol-Lösung. Unter 25° schräg bedampft mit ThF_4. Photogr. Neg. Vergr. = 15000

Es entsteht nun die Frage, wie die Polyäthylenketten in den Nadeln angeordnet sind. Polarisationsmikroskopisch läßt sie sich nicht entscheiden, weil die Nadeln zu klein sind, um das Vorzeichen der Doppelbrechung sicher bestimmen zu können. Durch Kombination von Beugungsdiagramm und elektronenmikroskopischer Abbildung läßt sich zunächst feststellen, daß die Nadelachsen in Richtung der (002)-Reflexe weisen. Sie liegen also parallel zu den [110]-Richtungen des Steinsalzes. Die Polyäthylenketten können, da sie nach dem Aufwachsgesetz parallel zur Unterlage liegen müssen, nur längs oder quer zu den Nadeln orientiert sein. Um zu entscheiden, welches der beiden um 90° gegeneinander verdrehten Reflex-Systeme den Nadeln einer bestimmten Richtung zuzuordnen ist, wurden Dunkelfeldabbildungen

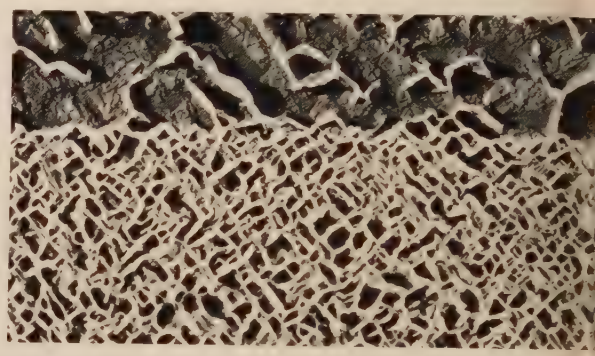


Abb. 6. Polyäthylen-Aufwachsschicht mit einem Bereich nichtorientiert kristallisierter Lamellen. Marlex 50 aus 0,05%iger Xylol-Lösung. Unter 25° schräg bedampft mit Au/Pd. Photogr. Neg. Vergr. = 15000

im Lichte definierter Gitter-Reflexe durchgeführt. Die dabei erzielte Auflösung reicht jedoch nicht aus, zumal man wegen der oben erwähnten Empfindlichkeit der Schichten gegen die Elektronenbestrahlung auf Blindaufnahmen angewiesen ist. Dagegen lieferten Feinbereichsbeugungen eindeutige Diagramme, wenn innerhalb des beugenden Bereiches von etwa 1,5 μ ⌀ nur Nadeln einer Richtung vorhanden waren*). Die Beugungsversuche ergaben, daß die Polyäthylenketten quer zur Nadelrichtung liegen.

Betrachtet man nun die Abb. 6, so wird an den Aufdampfschatten deutlich, daß die bisher als „Nadeln" bezeichneten Kristallite eine beträchtliche Höhenausdehnung besitzen können. Sie sind aus diesem Grund und wegen der Kettenorientierung eher als senkrecht stehende Lamellen aufzufassen. In Abb. 6 sind gleichzeitig zahlreiche liegende Lamellen zu erkennen, die im Beugungsdiagramm (Abb. 7) entsprechend der oben beschriebenen Kettenorientierung zusätzliche *Debye*-Kreise der (hk0)-Netzebenen liefern. Sie sind nicht azimutal orientiert und sind daher entweder bereits vor dem Aufbringen in der Lösung auskristallisiert oder

*) Die Reflexintensität ist dann bei der zulässigen Primärintensität sehr klein, weil die Nadeln wegen ihrer Dicke nur in Reflexion beugen. Erst bei Belichtungszeiten von ca. 10 Min. und durch angepaßte Nachbelichtung der Filme erhält man auswertbare Diagramme.

Abb. 7. Elektronenbeugungsdiagramm eines der Abb. 6 ähnlichen Bereiches

auf inaktiven Stellen der Steinsalzspaltfläche entstanden. Auffallend sind die Dickeunterschiede zwischen den liegenden und senkrecht stehenden Lamellen. Während bei der Kristallisation von Marlex 50 auf amorpher Unterlage mit guter Konstanz Lamellendicken von 120 ± 20 Å gefunden wurden, bilden sich hier Nadeln mit ganz verschiedener Dicke aus. Nur innerhalb eines Präparates ist die Nadeldicke, wie die Aufnahmen zeigen, ziemlich konstant. Bei verschiedenen Aufwachsschichten schwankt sie zwischen 200 Å und 3000 Å.

Man könnte zunächst annehmen, daß diese Abweichungen gegenüber den liegenden Lamellen durch einen veränderten Keimbildungsmechanismus hervorgerufen werden. Sicherlich ist die Lamellendicke durch die Art der Keimbildung vorbestimmt, worauf

Abb. 8. Oberflächenabdruck der orientiert kristallisierten Polyäthylen-Nadeln. Marlex 50 aus 0,02%iger Xylol-Lösung. Schräg bedampft mit Au/Pd, unter Rotation bedampft mit Kohle, Polyäthylen herausgelöst. Photogr. Neg. Vergr. = 27000

Abb. 9a. Elektronenbeugungsdiagramm mit einer von der Normalform der orientierten Aufwachsung abweichenden Kristallitorientierung. Marlex 50 aus 0,05%iger Xylol-Lösung

Abb. 9b. Indizierung des Beugungsdiagrammes

Keller (1) hingewiesen hat. Der Hüllabdruck einer solchen Aufwachsschicht zeigt jedoch, vgl. Abb. 8, daß die orientiert aufgewachsenen Nadeln aus Paketen von deutlich unterscheidbaren Lamellen bestehen, deren Dicke größenordnungsmäßig wiederum nur 100 Å erreicht. Auch bei diesem Spezialfall der Kristallisation tritt also die Lamelle als morphologische Grundform auf; die verschiedenen Nadeldicken werden nur durch die Anzahl der Lamellen bestimmt, die zu einem Paket zusammengefaßt sind.

Abweichungen von der Normalform der orientierten Aufwachsung

Es wurde bereits darauf hingewiesen, daß man von Aufwachsschichten auch Beugungsdiagramme erhalten kann, die mehr Reflexe aufweisen als die Abb. 1. In diesem Fall, vgl. Abb. 9 und 10, findet man keine Ebene

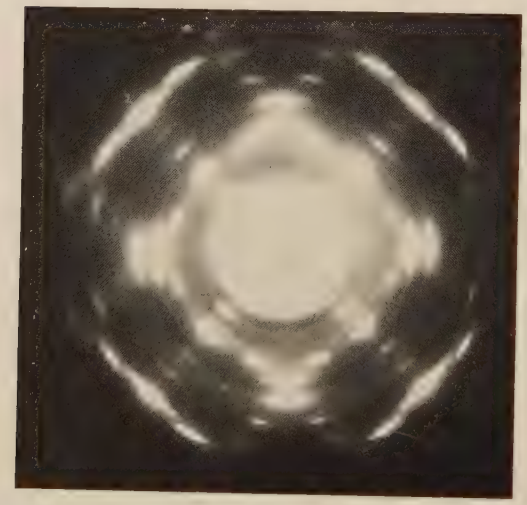


Abb. 10. Elektronenbeugungsdiagramm einer auf (001)-NaCl im Vakuum kondensierten Polyäthylenschicht

des reziproken Gitters, die alle intensiv reflektierenden Netzebenen enthält. Man muß daraus schließen, daß nicht alle Kristallite einheitlich orientiert sind. Die azimutale Orientierung der Ketten bleibt jedoch, wie die Abbildungen zeigen, streng erhalten. Daher können die „fehlorientierten" Kristallite aus den normal aufgewachsenen Kristalliten nur durch Verdrehungen um bestimmte Achsen hervorgehen. Dies sind erstens die Normale zur (001)-Ebene, zweitens aber auch die (210)-Normale, die dadurch ausgezeichnet ist, daß sie senkrecht zu den Kettenachsen liegt und annähernd in der Aufwachsebene verläuft (vgl. Abb. 2). In allen anderen Fällen müßte sich eine azimutale Verbreiterung der (002-)Reflexe ergeben. In der Tab. 1 sind die gemessenen und berechneten Winkellagen der neu auftretenden Reflexe gegenüber den (002)- und (210)-Reflexen angeführt. Daraus wird ersichtlich, daß diese Reflexe nur durch eine Verdrehung der Kristallite um die (210)-Normale entstehen können, wenn auch, wie die in der Abb. 9 zusätzlich auftretenden (kh0)-Reflexe zeigen, einige um [001] verdrehte Kristallite vorhanden sind*). Die Auswertung der Abb. 10 dagegen ergibt, daß hier die Kristallite im wesentlichen um die (001)-Achse verdreht sind, wie schon klar die hier auftretenden Schichtlinien erkennen lassen.

Abgesehen von der Kristallisation aus der Dampfphase, bei der die entstehenden Lamellen so klein sind, daß eine nähere Analyse der elektronenmikroskopischen Aufnahmen nicht möglich ist, zeigen die Hüllabdrücke

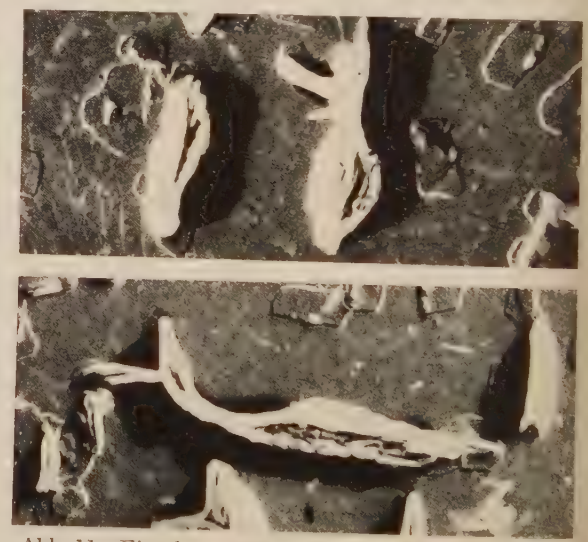


Abb. 11. Einzelne orientiert aufgewachsene Nadeln. Vergr. = 32000

der Aufwachsschichten deutlich, wie die Abweichungen der Kristallorientierung zustande kommen. Neben dem Trivialfall, daß die Lamellenpakete nicht genau senkrecht stehen, kommen häufig „tordierte" Lamellen vor (vgl. Abb. 11). Jedes Lamellenstück ist gegenüber dem vorhergehenden um einen kleinen Winkel mit der (210)-Normalen als Achse verdreht. Die Lamelle bekommt damit die in der Abb. 12 schematisch dargestellte luftschraubenartige Gestalt. Der gesamte

*) Man beachte, daß die theoretischen Intensitäten der (hk0)-Reflexe wesentlich größer sind als diejenigen der in Tab. 1 angeführten Reflexe. So beträgt nach *Bunn* (12) z. B. die Intensität des (011)-Reflexes nur ca. 5% des (200)-Reflexes.

Torsionswinkel, der vom Torsionswinkel pro Längeneinheit und von der Länge der Lamelle abhängt, kann bei verschiedenen Aufwachsschichten verschieden sein. Aus dem Beugungsdiagramm der Abb. 9 und aus den Diagrammen, die man beim Kippen dieses Präparates gegenüber dem Elektronenstrahl er-

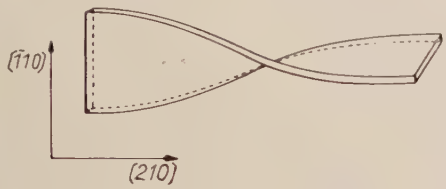


Abb. 12. Schematische Darstellung einer tordierten Lamelle

hält, ergibt sich etwa 20°. Bei einem Hochdruckpolyäthylen wurde jedoch auch eine Aufspaltung der (110)-Reflexe beobachtet, und man kann sich überlegen, daß dann der Torsionswinkel gleich 90° oder größer sein muß. Neben diesen tordierten Lamellen können manchmal auch „aufgerollte" Lamellen auftreten, wie sie von *Keller* (1) beschrieben wurden.

Tabelle 1

Vergleich zwischen gemessenen und berechneten Reflexlagen der Abb. 9 (Winkel in Grad)

(hkl)	gegen (002)		gegen (210)	
	gemessen	berechnet	gemessen	berechnet
011	16,5	28,5	73,5	74,3
201	27,5	34,4	62,5	63,2
111	30	33,7	60	60,3
112	15,5	17,2	74,5	74
221	48	51,1	42	42
411	54	55,7	36	37,7

Textur-Orientierung

Die azimutale Orientierung der Polyäthylenketten erhält man nur bei Verwendung frischer Steinsalzspaltflächen. Auf einer gealterten Spaltfläche dagegen stellt sich nur eine bestimmte Gitterrichtung senkrecht zur Unterlage ein, während die Kristalle sonst regellos verteilt sind. Daher erhält man im Elektronenbeugungsdiagramm bei senkrechter Durchstrahlung *Debye-Scherrer*-Kreise. Durch Neigen dieser Schichten gegenüber dem Elektronenstrahl ergeben sich Texturdiagramme, aus denen die Orientierung leicht abgelesen werden kann. Beim Polyäthylen wurden zwei verschiedene Texturorientierungen beobachtet.

Bei der Kristallisation von Niederdruckpolyäthylen Marlex 50 auf gealterten Spaltflächen kann sich die Kettenachse senkrecht zur Unterlage einstellen. Dies wurde in einer früheren Arbeit (2) beschrieben. Morphologisch bilden sich dabei die schon öfters erwähnten „Elementar-Lamellen" mit einer Dicke von ca. 120 Å aus. Da man dieselben Kristalle mit dieser Kettenorientierung auch aus der Lösung bei der Kristallisation durch Abkühlung oder auf einer amorphen Unterlage erhält, ist die einfachste Erklärung für diese Art der Texturorientierung, daß die Unterlage für die Keimbildung keine Rolle spielt. Man darf annehmen, daß die Bildung des Lamellenkeimes in der freien Lösung ohne Berührung mit dem Steinsalz vonstatten gegangen ist. Durch die Spaltfläche werden die Lamellen nur mit ihren (001)-Grenzflächen parallel ausgerichtet.

Abb. 13. Elektronenbeugungsdiagramm einer auf gealterter Spaltfläche kristallisierten Polyäthylenschicht bei schräger Durchstrahlung. Kippwinkel 30°. *Ziegler*-Polyäthylen, $\overline{M} = 1{,}5 \cdot 10^6$

Bei einer anderen Art von Texturorientierung, die sich bei gleicher Versuchsdurchführung vor allem bei sehr hochmolekularen und bei verzweigten Polyäthylenen einstellt, scheint die Lamellenbildung an der Unterlage zu erfolgen. In Abb. 13 ist das Texturdiagramm einer Aufwachsschicht von Polyäthylenen nach *Ziegler* mit einem mittleren Molekulargewicht von $\overline{M} = 1{,}5 \cdot 10^6$ wiedergegeben. Die Auswertung ergibt nach Tab. 2, daß die Polyäthylenkristallite im Mittel mit ihren (110)-Ebenen parallel zur Unterlage orientiert sind. Da die azimutale Orientierung der Ketten hier vollständig fehlt, darf man annehmen, daß keine strukturspezifischen Impfeinflüsse des Trägers vorhanden gewesen sind. Im Gegensatz zum ersten Fall

Tabelle 2

Auswertung der ersten vier Reflexe des Diagramms Abb. 13

λ = Winkel zwischen Faserachse und Mitte der Reflexbögen.
δ = aus λ berechneter Winkel der Netzebene gegen die Präparatnormale.
$\delta_{(\bar{1}10)}$ = Berechneter Winkel zwischen Netzebene und ($\bar{1}$10)-Normale.
$\cos\delta = \cos\lambda \sin 30°$ [vgl. *R. Rühle* (13)].

(hkl)	λ	$\cos\delta$	δ	$\delta_{(\bar{1}10)}$
110	45°	0,323	71°	69°
200	0°	0,5	60°	57°
210	90°	0	90°	87°
011	40°	0,383	67,5°	67,5

haben sich die Kristallitkeime jedoch nicht frei in der Lösung, sondern an der NaCl-Oberfläche gebildet. Dabei ist wahrscheinlich diejenige Netzebene als Kontaktfläche

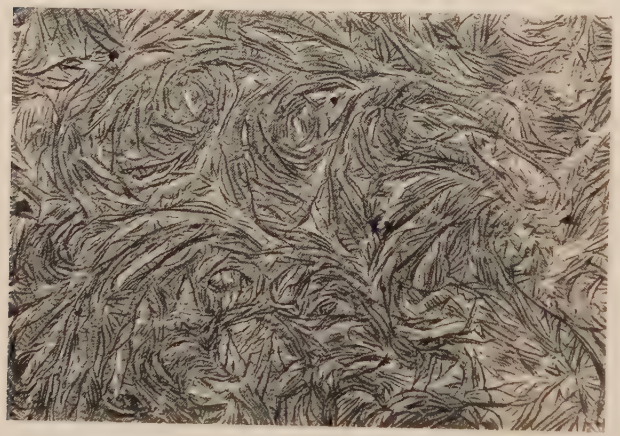


Abb. 14. Elektronenmikroskopische Abbildung zum Beugungsdiagramm der Abb. 13. Vergr. = 15000

gegen den Träger entstanden, bei deren Bildung die größte freie Grenzflächenenergie gewonnen wird. Wenn die Keimbildung in dieser Weise begünstigt ist, so wird auch das anschließende Wachstum dieser Grenzfläche entlang der Steinsalzoberfläche bevorzugt stattfinden. So ist es nicht verwunderlich, daß die elektronenmikroskopische Abbildung 14 einer solchen Schicht zahlreiche dünne Fibrillen zeigt. In ihnen müssen die Ketten parallel zur Unterlage liegen, und nach allen bisherigen Ergebnissen hat man gute Gründe für die Annahme, daß die Ketten auch hier quer zur Fibrillen-Längsachse verlaufen. Die Polyäthylen-Lamellen sind infolge des Vorherrschens einer bestimmten Wachstumsrichtung zu Fibrillen entartet. Bei Polyamiden scheint diese Entartung immer aufzutreten (3).

Diskussion und Bemerkungen zum Sphärolithwachstum

Bei der orientierten Verwachsung von (110)-Polyäthylen auf (001)-Steinsalz fallen die einer Elementarzelle entsprechenden Netzebenenausschnitte der beiden Partner nicht zusammen (vg. Abb. 3). Ziemlich gute metrische Übereinstimmung der beiden Netzebenen ergibt sich jedoch, wenn drei Perioden des Polyäthylens mit einer des NaCl verglichen werden. Man erhält dann in Richtung $[001]_{PÄ.}$ eine lineare Abweichung von $-4{,}5\%$, bezogen auf den Träger. Senkrecht dazu in Richtung $[110]_{PÄ.}$ ergibt sich $+11{,}8\%$. Die metrischen Toleranzen, besonders in Richtung der Hauptvalenzbindung, sind also relativ gering. Man kann sich überlegen, daß $(110)_{PÄ.}$ in dieser Hinsicht die günstigste Verwachsungsebene ist. Wahrscheinlich wachsen auch die niedermolekularen Paraffine, deren Epitaxie auf Steinsalz von *J. Willems* (14) festgestellt wurde, nach diesem Gesetz auf.

Obwohl schon das Beispiel des Paraffins zeigt, daß die orientierte Aufwachsung der Kohlenwasserstoffe weder durch die metrischen Abweichungen noch durch die grundverschiedenen Bindungstypen von Wirt- und Gastkristall verhindert wird, bleibt es doch erstaunlich, daß das hochmolekulare Polyäthylen eine so weitgehende Analogie zu niedermolekularen Stoffen aufweist. Davon ist auch das stark verzweigte Hochdruckpolyäthylen nicht ausgenommen, wie die Versuche zeigten. Es ist offensichtlich, daß die orientierte Aufwachsung nicht mit den alten Vorstellungen über den Ablauf der Kristallisation in Hochpolymeren verträglich ist. Nach dem Modell von *O. Gerngroß, K. Herrmann* u. *W. Abitz* (15) bilden die Fadenmoleküle beim Kristallisieren eine amorph-kristalline Mischphase, in der jeder kristalline Bereich in der Größenordnung von 100 Å unabhängig von den anderen durch primäre Keimbildung entstanden ist. Damit kann man sich weder die bei der Aufwachsung entstehenden morphologischen Strukturen noch die früher beschriebenen Beobachtungen über das stufen- und spiralförmige Kristallwachstum bei Hochpolymeren (2) erklären.

Wie bei der Epitaxie niedermolekularer Stoffe darf man vielmehr annehmen, daß als erster Schritt die Bildung eines (110)-Netzebenenkeimes erfolgt, der in zweiter Stufe

ohne neuerliche Keimbildung seitlich und in die Höhe zu den beobachteten Formen auswächst. Bei der Flächenkeimbildung legen sich die Polyäthylenketten längs der gleichnamigen Ionenreihen des Steinsalzes, wodurch offenbar die Keimbildungsarbeit gegenüber derjenigen zur Bildung eines freien *drei*dimensionalen Keimes erniedrigt wird. Will man die Entstehung der beobachteten Pakete von „Elementarlamellen" aus dem Netzebenenkeim erklären, so gibt es zwei Möglichkeiten, zwischen denen z. Zt. noch nicht entschieden werden kann. Einmal kann die Länge des Keimes in Kettenrichtung ungefähr die gleiche sein wie beim freien Lamellenwachstum in Lösung. An dieser daraus entstehenden Elementarlamelle bilden sich dann genauso, wie es beim freien Wachstum beobachtet wird, Lamellenpakete durch eine Art induzierter Keimbildung aus, etwa unter Mitwirkung von Schraubenversetzungen. Die zweite Möglichkeit wäre, daß bereits der *zwei*dimensionale Netzebenenkeim in Kettenrichtung die Ausdehnung des später wachsenden Lamellenpaketes besitzt. Erst beim Höhenwachstum findet die Aufspaltung in Elementarlamellen statt, weil die Moleküle nicht mit einer um Größenordnungen verschiedenen Faltungsperiode ankristallisieren können. Für die letztere Auffassung spricht vielleicht die Beobachtung, daß innerhalb eines Präparates, d. h. unter gleichen Kristallisationsbedingungen, die Dicke der Nadeln annähernd konstant ist.

Abschließend sei noch auf einen Zusammenhang der orientierten Aufwachsung mit dem Sphärolithwachstum hingewiesen. Das Höhenwachstum der Lamellenpakete ist als freies, vom NaCl unbeeinflußtes Eigenwachstum des Polyäthylens aufzufassen. Dabei können sich, wie gezeigt wurde, Orientierungsabweichungen ergeben, die teilweise durch Tordierung der Lamellenpakete entstehen. Diese Erscheinung findet man auch beim Sphärolithwachstum wieder, obwohl der Grund dafür in beiden Fällen verschieden sein wird. In Abb. 15 ist ein Ausschnitt aus einem elektronenmikroskopisch durchstrahlbaren Sphärolithen wiedergegeben, der bei der Kristallisation einer 1%igen Lösung von wenig verzweigtem Hochdruckpolyäthylen auf einer amorphen Unterlage entstanden ist. Man erkennt hier einen annähernd periodischen Wechsel von hellen und dunklen Stellen [vgl. auch (11)]. Die dunklen Zonen lassen sich an Hand des Modells der Abb. 12 leicht dadurch erklären, daß hier das tordierte Lamellenbündel aufrecht steht und durch die größere Massendicke eine stärkere Schwächung des Elektronenstrahls verursacht wird. Elektronenmikroskopische Stereoaufnahmen ähnlicher Präparate lassen das deutlich erkennen. Aus den Beugungsdiagrammen solcher Polyäthylenschichten geht hervor, daß die Lamellen in den Sphärolithen um die (020)-Normale tordiert sind. Damit ist das Wendel-Modell, das früher von *Keller* (16) auf Grund seiner polarisationsoptischen und röntgenographischen Untersuchungen vorgeschlagen wurde, erneut bestätigt, wenn es auch entsprechend der neueren Erkenntnisse über das Lamellenwachstum und die Kettenführung modifiziert werden muß. Da die Ketten senkrecht zur Lamellenebene stehen, ist nämlich nach Abb. 12 ein Bündel tordierter Lamellen bezüglich der Kettenrichtungen identisch mit einer Helix nach *Keller*. Darüber soll später ausführlicher berichtet werden.

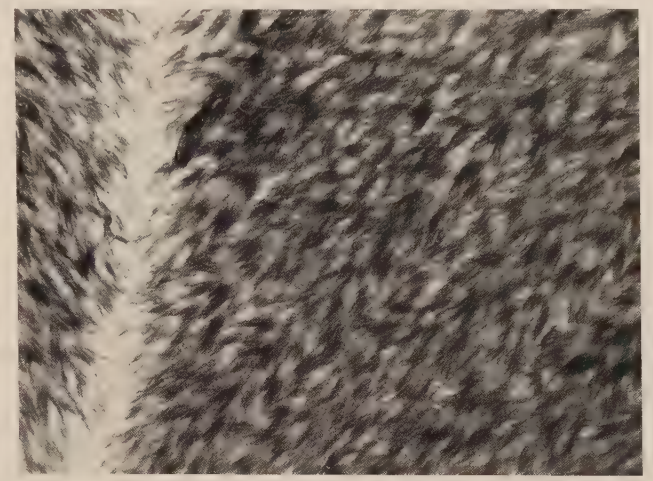


Abb. 15. Ausschnitt aus einem Sphärolithen von Hochdruckpolyäthylen aus 1%iger Xylol-Lösung kristallisiert. Vergr. = 15000

Herrn Prof. Dr. *H. S. Stuart* danke ich herzlich für sein förderndes Interesse an dieser Arbeit, ebenso Herrn Dr. *J. Willems*, Krefeld, für viele anregende Diskussionen. Die Ausführung der Arbeit wurde durch Leihgaben der Deutschen Forschungsgemeinschaft ermöglicht.

Zusammenfassung

1. Orientiert auf (001)-Steinsalz aus Lösung kristallisierte Polyäthylenschichten wurden mittels Elektronenbeugung untersucht. Es ergab sich, daß Polyäthylen unabhängig vom Molekulargewicht und Verzweigungsgrad mit (110) parallel zur NaCl-Spaltfläche

aufwächst, wobei die Polyäthylenketten [001] entlang der gleichnamigen Ionenreihen [110] des Steinsalzes verlaufen.

2. Das Polyäthylen kristallisiert dabei, wie elektronenmikroskopische Aufnahmen zeigen, in Form von mehr oder weniger dicken „Nadeln". In ihnen liegen die Molekülketten senkrecht zur Nadelachse, wie sich aus Feinbereichsbeugungen ergab. In Übereinstimmung mit dieser Kettenorientierung lassen Hüllabdrucke der Aufwachsschichten erkennen, daß die Nadeln aus Bündeln von senkrecht stehenden Lamellen aufgebaut sind. Diese Lamellen mit einer Dicke von ca. 100 Å treten auch bei der Kristallisation in der freien Lösung oder aus der Schmelze auf, wie in einer früheren Arbeit beschrieben wurde. Sie sind als morphologische Grundform aufzufassen.

3. Abweichend von der Normalform können sich auch Aufwachsschichten bilden, in denen die Kristallite um die (210)-Normale verdreht sind, wobei die azimutale Orientierung der Ketten erhalten bleibt. Diese Orientierung entsteht u. a. durch eine Torsion der Lamellen mit dieser Normale als Achse.

4. Bei der Kristallisation auf gealterten Spaltflächen fehlt die azimutale Orientierung der Kristallite. Es treten zwei verschiedene Texturorientierungen auf. Je nachdem, wie die Lamellenkeimbildung verläuft, liegen entweder die (001)- oder die (110)-Ebenen des Polyäthylens parallel zur Unterlage. Bei der (110)-Textur entarten die Lamellen zu dünnen Fibrillen, da eine Wachstumsrichtung stark bevorzugt ist.

5. Es wird darauf hingewiesen, daß auch in den Polyäthylen-Sphärolithen tordierte Lamellen mit der (020)-Normale als Achse auftreten.

Schrifttum

1) *Keller, A.*, Phil. Mag. **2**, 1171 (1957).
2) *Fischer, E. W.*, Z. Naturforschg. **12a**, 753 (1957).
3) *Keller, A.* (mündl. Mitt.)
4) *Fischer, E. W.* (unveröffentlicht).
5) *Willems, J.* und *I. Willems*, Experentia **13**, 465 (1957), Disc. Far. Soc. (im Druck).
6) *Till, P. H.*, J. Polym. Sci. **24**, 301 (1957).
7) *Richter, H.* und *H. Knödler*, Z. Naturforschg. **9a**, 147 (1954).
8) *Neuhaus, A.*, Fschr. Mineral. **29**, 136 (1951); *Seifert, H.*, in Structure and properties of solid surfaces (herausgegeben von *R. Gomer* und *S. South*).
9) *Meyer, K. H.* u. *A. van der Wyk*, Helv. Chim. Acta **20**, 1313 (1937).
10) *Hellwege, K. H.*, *R. Kaiser* u. *G. R. Lampe*, Kolloid-Z. **156**, 29 (1957).
11) *Claver, G. C.*, *R. Buchdahl* u. *R. L. Miller*, J. Polym. Sci. **20**, 202 (1956).
12) *Bunn, C. W.*, Trans. Far. Soc. **35**, 482 (1939).
13) *Rühle, R.*, Optik **7**, 279 (1950).
14) *Willems, J.*, Naturwiss. **42**, 176 (1955).
15) *Gerngroß, O.*, *K. Herrmann* und *W. Abitz*, Z. phys. Chem. (B) **10**, 317 (1930).
16) *Keller, A.*, J. Polymer Sci. **17**, 291, 351, 447 (1955).

Aus dem Institut für theoretische Hüttenkunde und physikalische Chemie der Techn. Hochschule Aachen

Über die Haftfestigkeit, Benetzungswärme und Oberflächenaktivität carboxylsubstituierter Polystyrole

Von E. Jenckel und H. Huhn

Mit 10 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 6. Juni 1958)

A. Einleitung

Zwei Stoffe können im Prinzip auf zwei Arten miteinander verklebt werden. Entweder die zu verklebenden Stoffe werden mit einem geeigneten Lösungsmittel angelöst, so daß ihre Moleküle beweglich werden und beim Zusammenbringen verschweißen; hinreichende Festigkeit kann dann nachträglich durch Entfernung des Lösungsmittels erzielt werden. Man könnte diese Art der Klebung als physikalische Klebung bezeichnen. Im anderen Grenzfall betätigen die Moleküle des Klebstoffs mit dem zu verklebenden Stoff chemische Bindungen über Haupt- oder Nebenvalenzen. Diese Klebung sei als chemische Klebung bezeichnet. Um die Haftung zwischen Klebstoff und zu verklebendem Stoff in ausreichendem Maße zu erzielen, müssen geeignete chemische Gruppen zugegen sein. Um dem Klebstoff hinreichende Festigkeit zu geben, muß er hochmolekular sein. Bei dem praktisch verwendeten Klebverfahren sind offenbar häufig die beiden Grenzfälle der physikalischen und chemischen Klebung nebeneinander vertreten.

Im folgenden interessieren wir uns nur für die chemische Verklebung, d. h. für die Haftung des Klebstoffs auf dem zu verklebenden Stoff. Wir versuchen, den Einfluß der die Haftung bedingenden Gruppe an einem möglichst durchsichtigen Beispiel zu studieren. Hierzu wurde die Verklebung von metallischem Aluminium mit Polystyrol gewählt. In das letztere lassen sich durch Mischpolymerisation Carbonsäuren einführen, die die Haftung bewirken, während das reine Polystyrol kaum zur Haftung beiträgt. Daher läßt sich der Einfluß der eingeführten COOH-Gruppen besonders gut verfolgen. Andererseits dürfte Aluminium sehr viel definierter in seiner Oberfläche sein als etwa Holz und zudem empfindlicher gegen che-

mische Änderungen des Klebstoffes, weil es ohnehin schwieriger zu verkleben ist.

Die weiter unten mitgeteilten Versuche zeigen zwingend, daß nicht eine polare Gruppe schlechthin, sondern speziell die COOH-Gruppe die Haftfestigkeit in einer ganz besonderen Form beeinflußt und verbessert. Um die gute Haftung besser zu verstehen, haben wir versucht – und darüber wird weiter berichtet –, durch Messung der Benetzungswärme von Carbonsäurelösungen an Aluminium und durch Messung ihrer Oberflächenaktivität die Energie einer Bindung zwischen der einzelnen Carboxylgruppe und der Aluminiumoberfläche zu erhalten. Weiterhin müssen wir aber annehmen, daß mit zunehmendem Gesamtgehalt an Carbonsäure (analytisch oder aus der Einwaage ermittelt) nur ein Teil der Carboxylgruppen für die Haftung wirksam ist, während der Rest in eine andere haftungsunwirksame Form übergegangen ist, etwa infolge von Assoziation der Carboxylgruppen im Polymeren untereinander. Obwohl über die Assoziation im allgemeinen und besonders in hochmolekularen Lösungen nicht allzuviel bekannt ist, läßt sich so doch so die besondere Form der Haftfestigkeitskurve in Abhängigkeit von dem Gehalt an COOH-Gruppen verständlich machen.

B. Experimentelle Ergebnisse

a) Die Haftfestigkeit der carboxylsubstituierten Polystyrole an Aluminium

Die Güte einer Verklebung läßt sich am einfachsten im Zerreißversuch prüfen. Es wurden Aluminiumzylinder an den Stirnseiten miteinander verklebt und die Zerreißfestigkeit bestimmt. Um hierbei zu reproduzierbaren Ergebnissen zu kommen, müssen gewisse Versuchsvorschriften genau eingehalten werden. Hierüber sowie über die Herstellung und Analyse der als Klebstoffe verwandten Mischpolymerisate aus Styrol und verschiedenen Carbonsäuren wurde an anderer Stelle schon berichtet (1, 2). Ebenso sind dort die Versuchsergebnisse über das Zerreißen, auch bei erhöhter Temperatur, ausführlich wiedergegeben. Wir wollen im folgenden nur die wichtigsten Versuche wiederholen.

Verklebt man Aluminium mit reinem Polystyrol, so beobachtet man nur eine recht geringe Haftfestigkeit von etwa 120 kg · cm^{-2}. Da das Polystyrol eine durchaus unpolare Substanz ist, wird man auch nur geringe zwischenmolekulare Kräfte zwischen dem Polystyrol und dem Aluminium erwarten können und dementsprechend eine geringe Haftfestigkeit. Führt man dagegen kleine Mengen von verschiedenen Carbonsäuren als Mischpolymerisat ein, so steigt die Haftfestigkeit sehr stark an, erreicht bei etwa 0,5 Gew.-%, entsprechend 0,4 bis 0,8 Grundmol%, an Carbonsäure ein Maximum von etwa der 3fachen Festigkeit, also von etwa 360 kg · cm^{-2}, und fällt bei höherem Carbonsäuregehalt wieder ab. Diese Beobachtungen (Abb. 1 und 2)

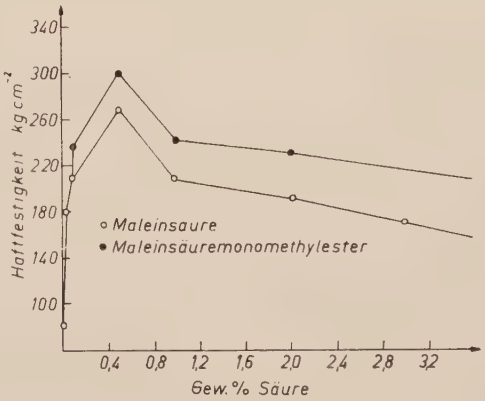


Abb. 1. Haftfestigkeit von Styrol-Carbonsäure-Mischpolymerisaten an Aluminium. Mischpolymerisat mit Maleinsäure = ○, mit Maleinsäuremonomethylester = ●. Lösungsmittel Benzol.

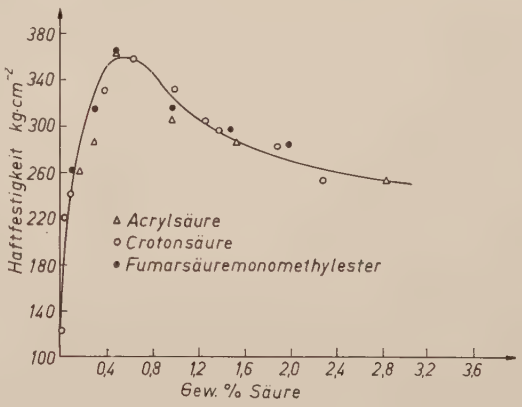


Abb. 2. Haftfestigkeit von Styrol-Carbonsäure-Mischpolymerisaten an Aluminium. Mischpolymerisat mit Acrylsäure = △, mit Crotonsäure = ○, mit Fumarsäuremonomethylester = ●

wurden erhalten an Mischpolymerisaten des Styrols mit Maleinsäure, Acrylsäure, Crotonsäure, Maleinsäuremonomethylester und Fumarsäuremonomethylester. Das charakteristische Verhalten nach Abb. 1 und 2 wird nur beobachtet, wenn *freie* Carboxylgruppen im Polymerisat enthalten sind. Am Mischpolymerisat mit dem Dimethyl*ester* der Maleinsäure beobachtet man kein Maximum, sondern nur eine geringfügige, aber monotone Zunahme der Haftfestigkeit mit steigendem Estergehalt. Die hohe Haftfestigkeit ist also gebunden an die Gegenwart freier Carboxylgruppen.

In den eben beschriebenen Versuchen wurde das Polymerisat in Form einer 10-%igen Lösung in Benzol auf die zu verklebenden Aluminiumflächen gebracht. Dar-

auf dampfte man bei etwa 80 °C im Vakuum das Lösungsmittel ab, so daß das Polymere als ein dünner, etwa 0,05 mm dicker Film auf dem Aluminium zurückblieb. Die so vorbereiteten Aluminiumflächen wurden dann

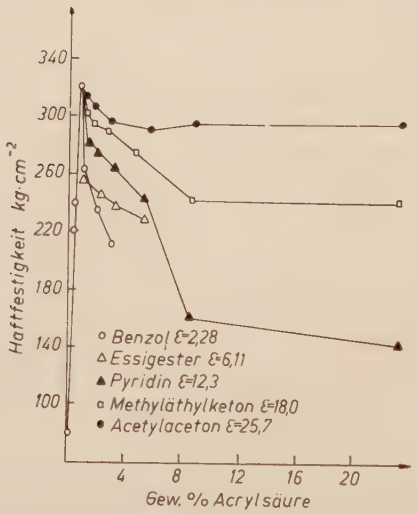


Abb. 3. Haftfestigkeit von Styrol-Acrylsäure-Mischpolymerisaten an Aluminium, aufgetragen mit verschiedenen Lösungsmitteln; ○ = Benzol, △ = Essigester, ▲ = Pyridin, □ = Methyläthylketon, ● = Acetylaceton

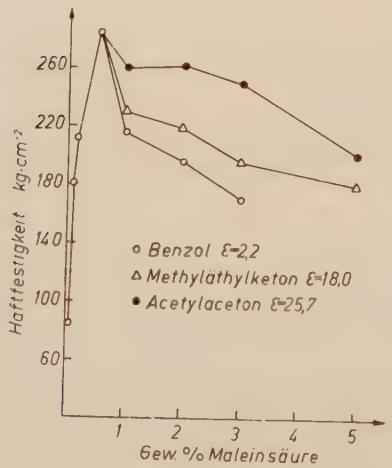


Abb. 4. Haftfestigkeit von Styrol-Maleinsäure-Mischpolymerisaten an Aluminium, aufgetragen in verschiedenen Lösungsmitteln; ○ = Benzol, △ = Methyläthylketon, ● = Acetylaceton

bei 180 °C für 15 bis 20 min unter einem festgelegten Drucke zusammengepreßt und so verleimt. Verwendet man anstelle des Benzols andere Lösungsmittel, so verändert sich die Haftfestigkeitskurve in charakteristischer Weise (Abb. 3 und 4). Zwar erhält man bei allen Lösungsmitteln etwa das gleiche Haftfestigkeits*maximum*, aber bei höheren Säuregehalten im Polymerisat sinkt die Haftfestigkeit um so weniger, je polarer das verwendete Lösungsmittel war. Man beobachtet also bei dem fast unpolaren Benzol (Dielektrizitätskonstante $\varepsilon = 2{,}28$) einen sehr starken Abfall der Festigkeit, bei dem recht polaren Acetylazeton ($\varepsilon = 25{,}7$) aber einen viel schwächeren.

b) Die Benetzungswärme von Aluminium in wässerigen und äthylbenzolischen nieder- und hochmolekularen Karbonsäurelösungen

Die Messungen der Benetzungswärme[1]) wurden in einem adiabatischen Differentialkalorimeter (3) durchgeführt. Kalorimeter und Gang der Messung werden im experimentellen Teil beschrieben. Da die Wärmeeffekte pro Flächeneinheit sehr gering waren (Größenordnung 1,4 bis $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ cal/cm² Al), mußte auf die Bestimmung von Benetzungswärmen an Aluminiumfolien bekannter Oberfläche verzichtet werden. Statt dessen wurde eine Aluminiumpulverfraktion verwendet, deren spezifische Oberfläche nachträglich bestimmt wurde.

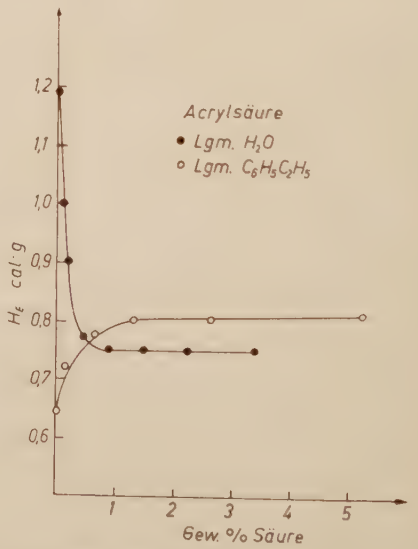


Abb. 5. Benetzungswärme des Aluminiums an monomerer Acrylsäure in wässeriger (●) und äthylbenzolischer (○) Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration

Sämtliche gemessenen Benetzungswärmen sind in Tab. 1 und die Werte für monomere Acrylsäure in Wasser und in Äthylbenzol außerdem in Abb. 5 eingetragen. Sie liegen im Bereich zwischen 1,19 und 0,64 cal/g Aluminiumpulver.

[1]) Zum Begriff vgl. S. 122 ff.

Tabelle 1

Benetzungswärme, Oberflächenspannung und Adhäsionsenthalpie für verschiedene Carbonsäuren in wässeriger und äthylbenzolischer Lösung

Gelöste Substanz	Lösungsmittel	Gew.-% Säure	Benetzungswärme*) cal/g	Benetzungswärme*) erg/cm² $-H_E$	Oberflächenspannung erg/cm²	Adhäsionsenthalpie**) erg/cm² H_A
nichts gelöst	H_2O	—	1,19	603	72,5	719
Acrylsäure (mon)	H_2O	0,10	1,00	506	70,3	620
		0,20	0,90	456	69,8	569
		0,45	0,77	391	67,5	501
		0,90	0,75	381	64,5	488
		1,50	0,75	381	61,3	488
		2,30	0,75	381	59,0	483
		3,40	0,75	381	56,7	480
		5,50	0,78	—	—	—
		9,50	0,85	—	—	—
nichts gelöst	Äthylbenzol	—	0,64	325	29,0	389
Acrylsäure (mon)	Äthylbenzol	0,17	0,72	365	29,0	430
		0,65	0,77	391	29,0	456
		1,31	0,80	406	29,0	471
		2,62	0,80	406	29,0	471
		5,24	0,81	408	29,0	473
Styrol-Maleinsäure-Mischpolymerisat (1 : 1)	H_2O	0,30	1,02	520	54,9	618
		0,43	0,95	482	54,3	579
		0,60	0,90	459	53,9	555
		0,75	0,89	451	52,7	546
		0,84	0,83	424	52,6	519
		1,30	0,74	375	52,5	471
		1,90	0,70	358	52,5	453
		3,20	0,65	333	52,5	428
		4,00	0,65	330	52,5	425
		5,50	0,65	330	52,5	425
Polyacrylsäure	H_2O	0,20	0,92			
		0,40	0,84			
		0,60	0,82			
		0,85	0,79			
		1,50	0,77			
		2,20	0,76			
Crotonsäure	H_2O	0,20	1,01			
		0,65	0,88			
		1,47	0,81			
		2,50	0,76			
		3,70	0,75			
Maleinsäure	H_2O	0,15	1,09			
		0,30	1,01			
		0,60	0,99			
		0,75	0,86			
		1,25	0,70			
		2,50	0,62			
		5,00	0,64			

*) Spez. Oberfläche des Al-Pulvers: $8{,}25 \cdot 10^4$ cm² g^{-1}.

**) $\frac{d\sigma}{dT}$ für $H_2O = -0{,}146$, für Äthylbenzol $= -0{,}122$ erg · cm² Grad^{-1}. Temp.: 20 °C.

Die Messungen an *wässerigen* Carbonsäuren zeigen übereinstimmend einen Rückgang der exothermen Benetzungswärme ($-H_E$) mit steigender Säurekonzentration bis zur Einstellung eines Sättigungswertes. Das gilt auch für das Mischpolymerisat.

Acrylsäurelösungen in *Äthylbenzol* zeigen einen entgegengesetzten Kurvenverlauf (Abb. 5), d. h. einen Anstieg der exothermen

Benetzungswärmen vom H_E-Wert in reinem Äthylbenzol 0,64 cal/g bis zum Sättigungswert bei 0,8 cal/g.

Der bemerkenswert hohe Wert von 1,19 cal/g für reines H_2O deutet auf eine der Hauptschwierigkeiten bei Messungen in nichtwässerigen Medien hin, die Gewährleistung extremer Wasserfreiheit. Bereits Spuren von Wasser bedingen infolge der hohen Benetzungswärme eine Verfälschung der Ergebnisse. Das für unsere Messungen verwendete Äthylbenzol hatte nach sorgfältiger Reinigung einen durch *Fischer*-Titration ermittelten Wassergehalt von 0,002%.

c) Die Oberflächenspannung der monomeren Acrylsäure in Wasser und Äthylbenzol

Die nach der Ringabreißmethode (vgl. experimenteller Teil) erhaltenen Werte sind ebenfalls in Tab. 1 aufgeführt. In der wässerigen Lösung wird eine ausgesprochene Abnahme der Oberflächenspannung mit zunehmender Säurekonzentration (Oberflächenaktivität) beobachtet[2]), in der Lösung in Äthylbenzol ist das nicht der Fall.

C. Berechnung der Adhäsionswärme

Es ist gebräuchlich, bei der Behandlung von Energieänderungen in der Oberfläche von Flüssigkeiten den Prozess so zu formulieren, daß Oberfläche und Oberflächenenergie zunehmen. Im Falle einer Flüssigkeit und eines Festkörpers bedeutet dies, daß der Prozeß so abläuft, daß die Flüssigkeit vom Festkörper vollständig[3]) getrennt wird.

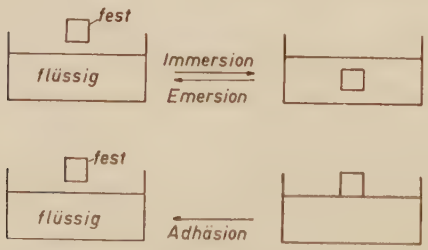


Abb. 6. Zum Begriff der Immersion (Benetzung) und Emersion einerseits und der Adhäsion andererseits

Harkins (4) bezeichnet diesen Vorgang, der in Abb. 6 schematisch wiedergegeben ist, als „Emersion" (endotherm). Der gegenläufige Vorgang, die sog. „Immersion" (exotherm), wird im Kalorimeter gemessen und liefert die Benetzungswärme.

Mit *Harkins* läßt sich die folgende Energiebilanz aufstellen: Bei der Emersion verschwindet die Grenzfläche zwischen fest und flüssig, und damit die entsprechende Grenzflächenenthalpie $H_{\text{fest/flüssig}}$. Es entsteht neu die Grenzflächenenthalpie des Festkörpers $H_{\text{fest/Vakuum}}$. Die gesamte Änderung der Enthalpie, die sog. Emersionsenthalpie H_E, setzt sich dann folgendermaßen zusammen:

$$\Delta H = H_E = -H_{\text{fest/flüssig}} + H_{\text{fest/Vakuum}} \cdot \quad [1]$$

Die Emersion scheint immer zu einer höheren Enthalpie und damit zu einer endothermen Wärmetönung zu führen. Umgekehrt liefert die Immersion oder Benetzung eine exotherme Wärme ($-H_E$).

Dem Vorgang des Zerreißens entspricht jedoch nicht die Emersion, sondern ein ähnlicher Vorgang, welcher in der unteren Hälfte der Abb. 6 schematisch dargestellt ist. Der Unterschied liegt darin, daß beim Zerreißen zwar wie oben die Grenzflächenenergie $H_{\text{fest/flüssig}}$ verschwindet und $H_{\text{fest/Vakuum}}$ neu gebildet wird, außerdem aber auch eine Grenzfläche zwischen flüssig und Vakuum neu entsteht und daher auch die entsprechende Grenzflächenenergie $H_{\text{flüssig/Vakuum}}$ in die Bilanz eingeht. (Die letztere wird bekanntlich auch als Oberflächenenergie der Flüssigkeit bezeichnet.) Dieser Enthalpieänderung entspricht jetzt eine andere Wärme, die als Adhäsionsenergie H_A bezeichnet sei. Sie ergibt sich zu

$$\Delta H' = H_A$$
$$= -H_{\text{fest/flüssig}} + H_{\text{fest/Vakuum}} + H_{\text{flüssig/Vakuum}} \quad [2]$$

oder mit [1]

$$H_A = +H_E + H_{\text{flüssig/Vakuum}} \cdot$$

Die Oberflächenenergie $H_{\text{flüssig/Vakuum}}$ kann bekanntlich aus der Oberflächenspannung σ und der Temperaturabhängigkeit der Oberflächenspannung $\frac{d\sigma}{dT}$ nach der Formel

$$H_{\text{flüss/Vak}} = \sigma_{\text{flüss/Vak}} - T\frac{d\sigma}{dT} \quad [3]$$

ermittelt werden. Hierbei wurde für die Lösungen näherungsweise der Temperaturkoeffizient des reinen Lösungsmittels eingesetzt.

In Tab. 1 sind die nach Gl. [2] berechneten Adhäsionsenergien von monomerer Acrylsäure, gelöst in Wasser und Äthylbenzol, aufgeführt. Die Adhäsionsenergien sind auch

[2]) Auf weitere Messungen der Oberflächenspannung von wässerigen Lösungen des Styrolmaleinsäuremischpolymerisats (1:1) bei verschiedenen Kettenlängen kann hier nur hingewiesen werden (2).

[3]) D. h., ohne daß etwa eine dünne, benetzende Schicht verbleibt.

in Abb. 7 wiedergegeben. Mit zunehmendem Gehalt an monomerer Acrylsäure nimmt in wässeriger Lösung die Adhäsionsenergie ab, in Äthylbenzol nimmt sie zu. Beide Kurven streben einem gemeinsamen Grenzwert von 475 erg/cm² zu. Diesen, in beiden Lösungen

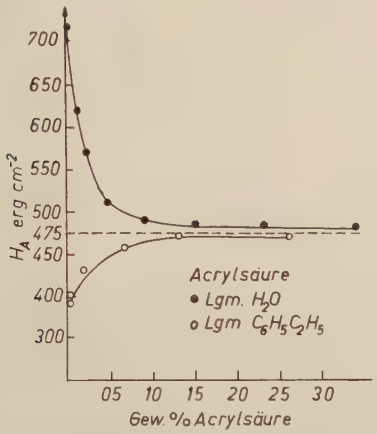


Abb. 7. Adhäsionsenergie der monomeren Acrylsäure in wässeriger (●) und äthylbenzolischer (○) Lösung in Abhängigkeit von der Konzentration

gleichen Grenzwert kann man nur dahin verstehen, daß die Grenzfläche dicht an dicht mit Acrylsäuremolekülen belegt ist, in ähnlicher Weise, wie das zur Erklärung der Oberflächenaktivität seit langem angenommen wird. Leider standen wegen der zeitraubenden Messung der Benetzungswärme nur Werte an *einem* System, nämlich für die monomere Acrylsäure, gelöst in Wasser und Äthylbenzol, zur Verfügung.

Mit der Vorstellung einer dichten Packung von Acrylsäuremolekülen in der Grenzfläche und der ermittelten Adhäsionsenergie pro cm² Grenzfläche läßt sich nun leicht die Adhäsionsenergie für ein einzelnes Carbonsäuremolekül angeben. Eine Seitenfläche des würfelförmig gedachten Moleküls hat offenbar die Größe

$$f_0 = \left(\frac{M}{N_L \cdot d}\right)^{2/3} = \left(\frac{72}{6 \cdot 10^{23} \cdot 1{,}13}\right)^{2/3} = 21{,}6 \cdot 10^{-16}\ \text{cm}^2 \quad [4]$$

($M = 72$ = Molekulargewicht, $N_L = 6 \cdot 10^{23} = Loschmidt$sche Zahl, $d = 1{,}13$ = Dichte).

Daraus ergibt sich die Adhäsionsenergie des einzelnen Carbonsäuremoleküls[4]) zu

$$h_A = H_A \cdot f_0 = H_A \left(\frac{M}{N_L \cdot d}\right)^{2/3} = 475 \cdot 21{,}6 \cdot 10^{-16} = 1{,}03 \cdot 10^{-12}\ \text{erg/Molekül} \quad [5]$$

[4]) Multipliziert man N_A mit N_L, so erhält man eine molare Adhäsionsenergie. Sie macht in unserem Falle den Wert von $6{,}19 \cdot 10^{11}$ erg/Mol = 14,8 kcal/Mol aus. Der letztere Wert erinnert auffällig an den bekannten Wert der Neutralisationswärme, ist aber auch nicht allzu weit entfernt von der Assoziationsenergie der Carbonsäuren (etwa 7,5 kcal/Mol) (9).

D. Abschätzung der theoretischen Haftfestigkeit aus der Adhäsionsenergie

Zwischen zwei Atomen oder Molekülen besteht bekanntlich eine mehr oder weniger starke Wechselwirkung. Sie kann durch eine anziehende und eine abstoßende Kraft beschrieben werden, die beide mit zunehmender Entfernung abnehmen. Die abstoßende Kraft muß sich sehr viel schneller mit der Entfernung vermindern als die anziehende, damit in einer bestimmten Entfernung r_0 die resultierende Kraft verschwindet und ein stabiler Abstand der beiden Atome oder Moleküle erreicht wird (Abb. 8). Bei der gewaltsamen Trennung, d. h. beim Zerreißen, muß offenbar die Kraft k_{max} aufgewandt werden, die zu dem Abstand r_{max} gehört (5, 6). Für die weitere Trennung ist dann keine höhere, sondern im Gegenteil sogar eine geringere Kraft notwendig. Die Kraft k_{max}, multipliziert mit der Anzahl solcher Bindungen, stellt also die Gesamtkraft dar, die man in einem Zerreißversuch messen wird, wenn wirklich die experimentell gemessene Zerreißkraft sich additiv aus den Kräften k_{max} der einzelnen Bindungen zusammensetzt.

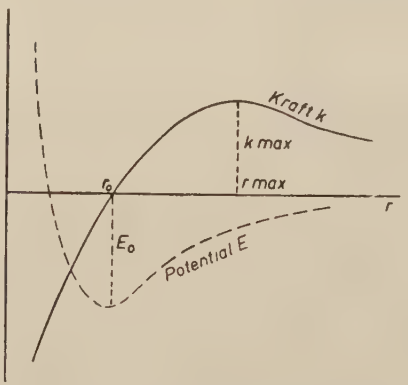


Abb. 8. Kraft- und Potentialkurve schematisch
Potential-Minimum E_0 = Adhäsionsenergie h_A
Kraftmaximum k_{max} = Zerreißfestigkeit

Aus dem Kräftediagramm der Abb. 8 ergibt sich bekanntlich über

$$E = \int k\, dr \quad [6]$$

(E = Energie, k = Kraft, r = Abstand)

das Energiediagramm (Potentialdiagramm). Im Abstand r_0 befindet sich jetzt die Potentialmulde; ihre Tiefe, bezogen auf den Abstand $r = \infty$, bedeutet die beim Entfernen vom Abstand r_0 auf den Abstand

$r = \infty$ aufzuwendende Energie. Sie ist mit der oben besprochenen Adhäsionsenergie h_A identisch[5]), wenn es sich um die Trennung eines Acrylsäuremoleküls von der Aluminiumoberfläche handelt. Wegen der Verbindung von Potential- und Kraftdiagramm über Gl. [6] ist mit einer Angabe der Tiefe der Potentialmulde h_A und des zugehörigen Abstandes r_0 auch zugleich die maximale Kraft k_{max} festgelegt, wenn man bestimmte plausible Ansätze für das Anziehungs- und Abstoßungspotential bzw. für die dazugehörigen Kräfte annimmt. Die Berechnung der Zerreißkraft k_{max} auf diesem Wege wird im folgenden in enger Anlehnung an *G. Kraus* und *J. E. Manson* (7) durchgeführt.

Die potentielle Energie zwischen einem Grundmolekül des Polymerisates und der Metalloberfläche sei durch die folgende Gleichung gegeben:

$$E = \frac{B}{r^m} - \frac{A}{(2r)^n} \cdot \qquad [7]$$

Hierin bedeuten B und A Konstanten und r die Entfernung der Klebstoffmoleküle zur Metalloberfläche.

Die insgesamt resultierende Kraft k beträgt dann:

$$k = + \frac{dE}{dr} = - \frac{m\,B}{r^{m+1}} + \frac{n\,A}{2^n \cdot r^{n+1}} \cdot \qquad [8]$$

Im Abstand $r = r_0$ verschwindet die resultierende Kraft k; somit erhält man für die Konstante

$$B = \frac{n \cdot A}{2^{n+1} \cdot m} \cdot r_0^{m-n} = \frac{n}{m\,2^n} A \cdot r_0^{m-n} \cdot$$

In Gl. [7] und [8] eingesetzt ergibt sich

$$E = \frac{A}{2^n r^n} \left(\frac{n}{m} \frac{r_0^{m-n}}{r^{m-n}} - 1 \right) \qquad [9]$$

und

$$k = - \frac{n \cdot A}{2^n} \left[\frac{r_0^{m-n}}{r^{m+1}} - \frac{1}{r^{n+1}} \right]. \qquad [10]$$

Der maximale Wert dieser Kraft $k_{max}\,n$ ist gegeben durch $\left(\frac{dk}{dr}\right)_{r=r_{max}} = 0$; also

$$\frac{dk}{dr} = \frac{n \cdot A}{2^n} \left[- \frac{r_0^{m-n} \cdot (m+1)}{r_{max}^{m+2}} + \frac{(n+1)}{r_{max}^{n+2}} \right] = 0. \qquad [11]$$

Hieraus ergibt sich

$$r_{max} = \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{1}{n-m}} \cdot r_0 \qquad [12]$$

und eingesetzt in Gl. [10]

$$k_{max} = \frac{n \cdot A}{2^n r_0^{n+1}} \left[\left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{m+1}{m-n}} - \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{n+1}{m-n}} \right]. \qquad [13]$$

Schließlich kann man noch A eliminieren, indem man nach Gl. [9] ($E = E_0$, wenn $r = r_0$) den Wert E_0 einführt; man erhält

$$E_0 = \frac{A}{2^n r^n} \left(\frac{n-m}{m} \right) \qquad [14]$$

$$k_{max} = \frac{E_0}{r_0} \left(\frac{n \cdot m}{n-m} \right) \left[\left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{m+1}{m-n}} - \left(\frac{n+1}{m+1} \right)^{\frac{n+1}{m-n}} \right] = \frac{E_0}{r_0} \cdot f(n, m) \,. \qquad [15]$$

Danach hängt die Zerreißkraft k_{max} außer von $E_0 = h_A$ und r_0 nur noch von einer Funktion $f(m, n)$ des Anziehungs- und Abstoßungsexponenten ab.

Folgende Tabelle enthält die berechneten Werte für $f(m, n)$ mit $m = 9$ und 12 und $n = 2$, 3 und 4.

m/n	2	3	4
9	1.07	1.47	1.80
12	1.19	1.64	2.03

Wenn man annimmt, daß die Klebstoffbindung nur auf *van den Waals*schen Kräften beruht, kommt dem Anziehungsexponenten der Wert $n = 3$ zu (8, 9). Selbst wenn die Anziehung durch die Exponenten $n = 2$ bzw. 4 wiedergegeben werden müßte, so würde sich der Wert $f(m, n)$ nur um etwa 25% nach unten bzw. oben verschieben, was im Rahmen dieser Abschätzung noch tragbar erscheint. Noch viel weniger, nämlich nur um etwa 10% ändert sich $f(m, n)$, wenn für den Abstoßungsexponenten m an Stelle von $m = 9$ der Wert $m = 12$ eingesetzt wird. Wir wollen im folgenden mit einem mittleren Wert $f(m, n) = 1.55$, d. h. mit $n = 3$ und $m = \approx 10$ bis 11 rechnen. Zwischen den O-Atomen einer Wasserstoffbrücke O—H...O beträgt $r_0 = 2{,}8 \cdot 10^{-8}$ cm (7a). [Nach *de Boer* (6) und nach röntgenographischen Bestimmungen (10) soll r_0 zwischen 3 und $4 \cdot 10^{-8}$ cm liegen.][6]) Damit ergibt sich schließlich nach Gl. [15] die Zerreißkraft zwischen einem einzelnen Acrylsäure-Molekül und der Aluminium- bzw. Aluminiumoxydoberfläche zu

$$k_{max} = \frac{1{,}03 \cdot 10^{-12}}{28 \cdot 10^{-8}} \cdot 1{,}55 = 5{,}7 \cdot 10^{-5}\ \text{erg/Molekül} = 5{,}6 \cdot 10^{-11}\ \text{kg/Molekül} \,. \qquad [16]$$

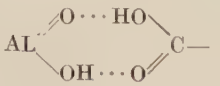
E. Deutung des Haftfestigkeitsmaximums durch Assoziation

Wie wir gesehen haben, ist die hohe Festigkeit durch den Gehalt an freien unveresterten COOH-Gruppen bedingt. Offenbar betätigen die COOH-Gruppen eine Bindung zur oxyd- oder hydroxydbedeckten Aluminiumoberfläche, wahrscheinlich eine

[5]) Die Änderung der Enthalpie h ist praktisch gleich derjenigen der Inneren Energie u.

[6]) Es wird auch 2,44 bis 2,99, meist $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ cm angegeben (7b).

Wasserstoffbrücke nach folgendem Schema.



Danach sollte die Haftfestigkeit mit steigendem COOH-Gehalt im Klebstoff zunehmen. Wir versuchen jetzt, diese Haftfestigkeit zu berechnen, indem wir zunächst annehmen, daß alle COOH-Gruppen, die in einer gewissen Entfernung Δx von der Oberfläche vorhanden sind, additiv zur Haftung beitragen.

Das Volumen eines Grundmols Polystyrol beträgt $V_m = \frac{M}{s} = 99$ cm³ (Grundmolgewicht $M = 104$; Dichte $s = 1{,}05$). Hieraus erhält man für das einzelne würfelförmig gedachte Grundmolekül das Volumen $v = 165 \cdot 10^{-24}$ cm³, die Grundfläche $v^{2/3} = 30{,}2 \cdot 10^{-16}$ cm² und die Kantenlänge $v^{1/3} = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm. Weiter befinden sich in einer Schicht von 1 cm² Fläche und der Dicke $\Delta x = v^{1/3}$ eine Anzahl $z_0 = \frac{1}{v^{2/3}} = 3{,}3 \cdot 10^{14}$ Grundmoleküle Polystyrol. Es genügt, an dieser Stelle für die einpolymerisierte Säure, z. B. die Acrylsäure, die gleichen Werte des Volumens anzunehmen. Dann beträgt die Anzahl der Acrylsäuremoleküle in der gleichdicken Schicht $z_1 = x_1 \cdot z_0$ (x_1 = Grundmolenbruch der Säure im Mischpolymerisat). Durch Multiplikation mit der Zerreißkraft für eine einzelne Bindung (vgl. Gl. [16]) erhält man den auf die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zurückzuführenden Anteil der Haftfestigkeit zu

$$F_1 = z_1 \cdot k_{\max} = x_1 \cdot 3{,}3 \cdot 10^{14} \cdot 5{,}6 \cdot 10^{-11} = 18{,}5 \cdot 10^3 \cdot x_1 \cdot \mathrm{kg/cm^2}. \qquad [17]$$

Zu der so berechneten Haftfestigkeit F_1 ist noch der Anteil des reinen nichtsubstituierten Polystyrols $F_2 = 120$ kg/cm² hinzuzuzählen, um die gesamte Haftfestigkeit $F = F_1 + F_2$ zu erhalten; sie ist in Abb. 9 mit der Beobachtung verglichen. Man sieht, daß die nach [17] berechnete Haftfestigkeit erheblich langsamer mit dem Carboxylgruppengehalt ansteigt als die experimentelle[7]). Man erhält jedoch eine Gerade mit gleicher Anfangsneigung wie die experimentelle Kurve, wenn man annimmt, daß nicht nur die Carboxylgruppen, die in einer Oberflächenschicht von der Dicke $\Delta x = v^{1/3} = 5{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm sitzen, sondern auch diejenigen, die sich in den benachbarten 5 Schichten befinden, zur Haftung beitragen. Mit anderen Worten, wir nehmen an, daß – jedenfalls unter den Bedingungen der Temperatur und eines gewissen Gehaltes an Lösungsmittel, unter denen sich die Haftbindungen ausbildeten – alle Carboxylgruppen in einer Oberflächenschicht von der Dicke $\Delta x = 6 \cdot v^{1/3}$ hinreichend beweglich waren, um an die Oberfläche des Aluminiums heranzukommen, und so zur Festigkeit F_1 beitragen.

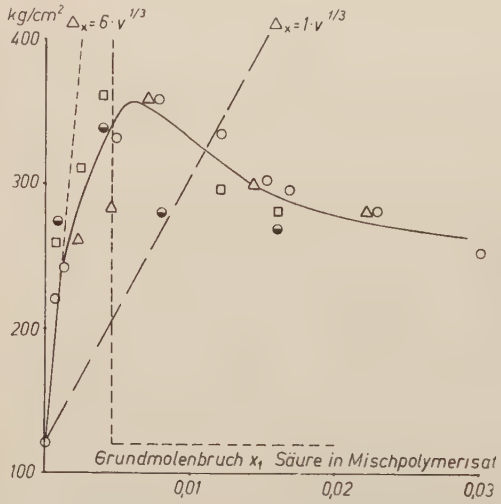
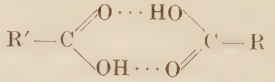


Abb. 9. Vergleich der experimentellen Haftfestigkeit mit der berechneten; ——— = experimentell, ——— = berechnet für die Schichtdicke einer Kantenlänge des Grundmoleküls, - - - - - = berechnet für 6 Kantenlängen; völlige Assoziation oberhalb 0,5% Grundmol Säure im Mischpolymerisat

Von der so berechneten Geraden weichen mit steigendem COOH-Gehalt die experimentellen Festigkeiten nach unten ab, wobei sie über ein ausgeprägtes Maximum laufen. Wir möchten dieses Verhalten auf eine mehr oder weniger große Assoziation zwischen den COOH-Gruppen im Mischpolymerisat zurückführen, indem wir annehmen, daß nur freie, nicht assoziierte COOH-Gruppen zur Haftung beitragen, nicht aber assoziierte.

[7]) Es ist immerhin erstaunlich, daß die mit plausiblen Vorstellungen berechneten Festigkeiten sogar noch kleiner sind als die beobachteten. Demgegenüber sind sonst durchweg die aus molekularen Kräften berechneten Festigkeiten etwa 1000mal größer als die experimentell gefundenen. Wenn in unserem Beispiel Experiment und Versuch etwa übereinstimmen, so mag das auf eine gewisse, wenn auch sehr beschränkte Beweglichkeit im hochmolekularen Netzwerk zurückzuführen sein. Diese Beweglichkeit verhindert es, daß einzelne ungünstig gelagerte Bindungen die gesamte aufgebrachte Kraft aufnehmen müssen; die Beweglichkeit bewirkt vielmehr, daß alle Haftbindungen gleichmäßig belastet werden und ihren Maximalwert, die Zerreißfestigkeit, erreichen.

Auf die Assoziation der Carbonsäuren zu Doppelmolekülen hat wohl zuerst *Pfeiffer* (11) hingewiesen, der ihnen die folgende Konfiguration mit zwei Wasserstoffbrückenbindungen zuweist. Dabei ist das Doppelmolekül nur als Sonderfall der Verbindung



aufzufassen, von denen eine große Anzahl isoliert worden ist. Die Verbindungen konnten nicht nur im Dampf oder in Lösung nachgewiesen werden, sondern liegen, mindestens teilweise, auch in den kristallisierten Fettsäuren als Molekülverbindungen vor (12, 13). Auch die oben erwähnte Haftbindung der COOH-Gruppen mit Aluminium-Hydroxyd stellt eine solche Molekülverbindung dar.

Auch hochmolekulare Säuren assoziieren, wie *Morawetz* und *Gobran* (16) am Beispiel eines Mischpolymerisates aus Methacrylsäuremethylester mit 4,9% freier Methacrylsäure gezeigt haben; dieses Polymere weist nach osmotischen Messungen in Benzollösung ein etwa 7mal höheres Molekulargewicht auf als in Pyridinlösung.

Genauere Angaben über die Assoziation von niedermolekularen Carbonsäuren in der Lösung eines *organischen* Lösungsmittels und ihre Abhängigkeit von der Konzentration findet man bei *E. Steurer* und *K. L. Wolf* (14) und bei *H. Dunken* (7b, 15). In diesen Arbeiten wird festgestellt, daß die Assoziation zu Zweiermolekülen und gelegentlich auch daneben zu Dreiermolekülen führt. Für beide Assoziationen soll das Massenwirkungsgesetz gelten. In diesem Falle steigt zwar, wie man leicht errechnet, der Assoziationsgrad mit der Konzentration an, aber dennoch nimmt auch die absolute Anzahl an freien COOH-Gruppen zu. Unter der Voraussetzung, daß die Haftfestigkeit proportional mit der Konzentration an freien COOH-Gruppen zunimmt, läßt sich daher wohl eine Abnahme gegenüber Gl. [17], nicht aber ein Maximum und ein weiterer Abfall erklären.

Nun steckt in dieser Betrachtung bereits stillschweigend die Vermutung, daß man ein Mischpolymerisat ohne Lösungsmittel mit verschieden hohem Säuregehalt, beispielsweise aus viel Styrol mit etwas Maleinsäure, ebenso behandeln könne wie eine niedermolekulare Lösung, beispielsweise eine Benzollösung, mit verschieden hohem Benzoesäuregehalt. Das kann jedoch nur eine sehr grobe Näherung sein. Die Moleküle der Benzoesäure sind in Benzol frei beweglich, daher kann sich ein Gleichgewicht entsprechend der Konzentration einstellen; die Konstante des Massenwirkungsgesetzes ist wirklich konstant. Die Säure*grund*moleküle, also die COOH-Gruppen im Mischpolymerisat, sind aber nur beschränkt beweglich, da sie mit dem „Lösungsmittel", in unserem Fall Polystyrol, fest verbunden sind. Die Beschränkung der Beweglichkeit wird nur von der Natur des Polymeren, nicht aber von der der Säure abhängen und läßt sich durch eine mittlere Wegstrecke ausdrücken, über die eben eine COOH-Gruppe sich bewegen kann. Bei hohen Säuregehalten (mittlerer Abstand der COOH-Gruppen $<$ mittlere Wegstrecke der erlaubten Bewegung) wird sich ein Gleichgewicht in ähnlicher Weise wie in einer niedermolekularen Lösung einstellen. Bei kleinen Säuregehalten (mittlerer Abstand $>$ mittlere Wegstrecke) wird dagegen eine Assoziation unterbleiben, weil die COOH-Gruppen nicht zusammenkommen können.

An dieser Stelle erinnern wir nur an das oben erhaltene Ergebnis, daß eine Carboxylgruppe im Mischpolymerisat sich über eine Entfernung von 6 Kantenlängen des Grundmoleküls bewegen kann, um die Aluminiumoxydoberfläche zu erreichen. Einen mittleren Abstand von der gleichen Größe besitzen nun die COOH-Gruppen in einem Mischpolymerisat mit $\frac{1}{6^3} \cdot 100 \approx 0{,}5$ Grundmol% Säure. Unterhalb 0,5 Grundmol% sollte überhaupt keine Assoziation stattfinden, weil die COOH-Gruppen einander nicht erreichen können; sie sollte andererseits stattfinden oberhalb dieser Konzentration. Unterhalb dieser Grenzkonzentration sollte dann die Haftfestigkeit F_1 der COOH-Gruppen proportional mit der Konzentration ansteigen; oberhalb sollte sie fast völlig verschwinden. In Abb. 9 ist dieses Verhalten gestrichelt eingetragen. Es braucht kaum darauf hingewiesen zu werden, daß man keinen sprunghaften Übergang bei dem Carboxylgehalt von 0,5 Grundmol% erwarten darf, sondern einen recht weichen Übergang, weil wir mit einem konstanten mittleren Abstand gerechnet haben. Mit dieser Einschränkung entsprechen jedoch unsere Betrachtungen völlig den Beobachtungen (vgl. Abb. 1 und 2), insbesondere stimmt die aus der *Anfangs*steigung der Festigkeitskurve bestimmte Grenzkonzentration von 0,5 Grundmol% vorzüglich mit der beobachteten Konzentration des Festigkeits*maximums* überein.

Schließlich wäre noch der Einfluß des Lösungsmittels auf die Haftfestigkeit zu be-

sprechen. Es wurde gefunden, daß mit steigender Dielektrizitätskonstante ε die Haftfestigkeit für ein und dasselbe Mischpolymerisat zunimmt, wenigstens bei Säuregehalten im Polymerisat oberhalb des Maximums, also etwa oberhalb 0,4 bis 0,8 Grundmol% Säure, vgl. Abb. 3 und 4. Versteht man die Assoziation als Anziehung zwischen zwei Dipolen – und auch für die Wasserstoffbrückenbindung dürfte diese Betrachtung wenigstens überschläglich richtig sein –, so werden in Lösung die Moleküle nach der Beziehung $k = \frac{1}{\varepsilon} \frac{\mu^2}{r^4}$ (k = Kraft, μ = Dipolmoment, r = Abstand) eine Wechselwirkung aufeinander ausüben. Je höher ε, desto kleiner die Wechselwirkung und damit die Assoziation (17, 18), desto größer aber die Konzentration an freien COOH-Gruppen und die Haftfestigkeit[8]).

Diese Erwartung kann auch experimentell gestützt werden. *Auwers* (18) untersuchte die Assoziation von Phenol und Benzoesäure in Lösungsmitteln vom Typ $CH_3—C_6H_4—X$, wobei X jeweils eine der folgenden Gruppen bedeutet:

CH_3, Cl, COOR, CHO, NH_2, COOH und OH.

In dieser Reihe stehen diejenigen Gruppen am Anfang, die die Assoziation am meisten begünstigen. Leider waren uns die ε-Werte obiger Verbindungen nicht zugänglich. Jedoch zeigen die homologen Phenylderivate mit wenigen Ausnahmen den gleichen Gang mit der Dielektrizitätskonstante.

($C_6H_5 — CH_3$ $\varepsilon = 3{,}34$; C_6H_5Cl $\varepsilon = 5{,}6$;
$C_6H_5 — COOCH_3$ $\varepsilon = 6{,}6$; [$C_6H_5 — COH$ $\varepsilon = 18$];
$C_6H_5NH_2$ $\varepsilon = 7{,}0$; C_6H_5OH $\varepsilon = 9{,}68$).

Die erwähnten Messungen von *Morawetz* und *Gobran* fügen sich ebenfalls in diese Beziehung: Assoziation in Benzol ($\varepsilon = 2{,}6$), keine Assoziation in Pyridin ($\varepsilon = 12{,}3$).

Zum Schluß dieser Betrachtung möchten wir noch kurz darauf hinweisen, daß auch bei der Adsorption aus Lösungen in verschiedenen Fällen ein Maximum beobachtet wurde. Eine solche Kurve erhielten z. B. *Patrick* und *Jones* (19) bei der Adsorption von Essigsäure in CS_2 an Silikagel (Abb. 9) und *Schmidt-Walter* (20) bei der Adsorption von Essigsäure aus Benzol oder Toluol an Tierkohle.

Uns erscheint es wesentlich, daß der Effekt nur in Lösungsmitteln niedriger Dielektrizitätskonstante gefunden wurde (CS_2 $\varepsilon = 2{,}61$, Benzol $\varepsilon = 2{,}24$, Toluol $\varepsilon = 2{,}3$), so daß auch in diesen Fällen ein ursächlicher Zusammenhang mit einer Assoziation naheliegt.

[8]) Dabei ist die Konzentration an Lösungsmittel hier von untergeordneter Bedeutung. Zur Durchführung der Verklebung wird die aufgetragene hochpolymere Lösung eingedunstet. Von einer gewissen Konzentration ab wird sich die Zahl der gebildeten Wasserstoffbrücken nicht mehr ändern und daher für die Haftfestigkeit verantwortlich sein.

F. Experimentelle Angaben[9])

1. Kalorimetrische Messung

Wir verwendeten ein sog. adiabatisches Differentialkalorimeter. Zum Unterschied gegenüber den normalen Kalorimetern besitzt dieses innerhalb desselben adiabatischen Mantels zwei gleichartig gebaute Kalorimetergefäße mit möglichst gleicher Wärmekapazität.

Wenn die Reaktion in der einen Kalorimeterhälfte abläuft, entsteht in der als Trennwand ausgebildeten Thermosäule eine Thermospannung, die verstärkt und automatisch registriert werden kann. Das Kalorimeter wurde bereits an anderer Stelle beschrieben (3); jedoch verwandten wir eine andere Thermosäule und einen anderen Photozellenverstärker.

α) Thermosäule und Kalorimetergefäß

Die Thermosäule besteht aus 200 hintereinandergeschalteten Thermoelementen aus duktilem Wismut und duktiler Wismutlegierung[10]). Diese Kombination liefert eine etwa doppelt so hohe Thermospannung wie Konstantan/Eisen. Nachteil der Wismut-Thermoelemente ist die leichte Umwandlung des Bi in die spröde Modifikation, die bereits bei 270° eintritt. Aus diesem Grunde muß man beim „Verschweißen" der Thermosäule dafür Sorge tragen, daß nur die thermisch beständigere Legierung aufgeschmolzen wird. Durch die kleinere Dimensionierung der Thermosäule konnten die Kalorimeterhälften auf etwa 100 ml mit entsprechend kleinerer Wärmekapazität reduziert werden. Das Kalorimeterinnengefäß wurde mit einer Teflonfolie[11]) unter Verwendung von Araldit als Bindemittel ausgekleidet. Die Temperaturschwankungen im Kalorimeterinnengefäß sind kleiner als $\pm$ 5. 10^{-4}°C.

β) Verstärkung und automatische Registrierung der Thermospannung

Zur Verstärkung der in der Thermosäule erzeugten Thermospannung wurde ein Photozellenverstärker (Abb. 10) verwendet[12]). Die Thermosäule liegt an einem Spiegelgalvanometer, über das 2 gegeneinander geschaltete Photozellen in der Nullage symmetrisch beleuchtet werden. Die Photospannung liegt am Gitter einer Pentode EF 804, deren Anodenstrom einen Punkt-

[9]) Über die Herstellung der Mischpolymerisate und die Durchführung der Zerreißversuche vgl. (1, 2).

[10]) Wir danken an dieser Stelle der Fa. Fitzpatrick Electric Supply Company, Muskegon, Michigan, für kostenlose Überlassung.

[11]) Einige Gesichtspunkte zur Teflonverschweißung: Anwendung von hohem Druck. Einige min auf 400°C erhitzen, (exakte Temperaturkontrolle); Abschrecken der Naht in Wasser.

[12]) An dieser Stelle sei Herrn Dipl.-Phys. *R. Kosfeld* für wertvolle Ratschläge zum Bau des Verstärkers gedankt.

schreiber betreibt. Die Gittervorspannung wird durch Potentiometer (Tandempotentiometer; P_1 = grob, P_2 = fein) so eingestellt, daß der Arbeitspunkt der Röhre im steilen Kennlinienbereich liegt.

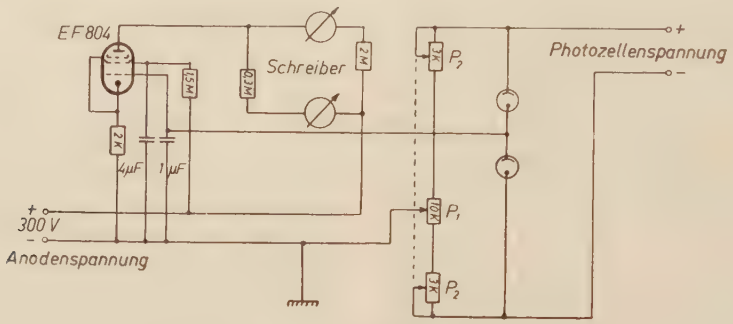


Abb. 10. Schaltbild des Photozellenverstärkers

Eine Änderung in der Beleuchtung der Photozellen ändert die Gittervorspannung der Röhre und damit ihren Anodenstrom. Der in der Anodenleitung liegende Punktschreiber kann durch Parallelwiderstände verschieden empfindlich eingestellt werden. Die große Zeitkonstante der Gitter-Kathodenstrecke von etwa 3 sec verhindert die Registrierung von statistischen Störungen. Die benötigte Photozellen- und Anodenspannung war – wie auch die Spannung an der Glühbirne der Beleuchtung – stabilisiert.

Die Apparatur ist auf einer Gummimatte und einem Betonsockel gelagert, um mechanische Störungen auszuschalten. Vorversuche haben ergeben, daß auf eine Kompensation – etwa nach *Lindeck-Rothe* – verzichtet werden kann, da der Einfluß des Peltiereffektes zu vernachlässigen war.

γ) Vorbereitung der Proben

In dünnwandigen Glaskölbchen wurde etwa 0,7 bis 0,8 g fraktioniertes Aluminiumpulver eingewogen und anschließend im elektrischen Ofen 48 h bei 300 °C und 1 mm Hg entgast. Die Kölbchen wurden unter Vakuum abgeschmolzen.

δ) Durchführung der Messung

Vor Messungen mit wasserfreien Lösungsmitteln wurde die Apparatur durch mehrtägiges Durchsaugen P_2O_5-getrockneter Luft sorgfältig von Feuchtigkeit befreit. (Außerdem befand sich im *Dewar*becher ein Gefäß mit P_2O_5.) Anschließend wurden die Kalorimeterhälften – nach Entfernung der „Zertrümmerungsvorrichtung" – mittels Spezialpipette durch die entsprechenden Zuführungsrohre mit jeweils 100 ml Lösung gefüllt. Die Glaskölbchen mit Al-Pulver wurden mit einem Stück Teflonfolie am Fuße der Zertrümmerungsvorrichtung befestigt und diese vorsichtig in die Apparatur eingeführt. Nach Einschaltung der Innenrührer stellte sich nach etwa 36 h Temperaturkonstanz ein, so daß am Punktschreiber eine brauchbare Nullinie erhalten wurde.

Bei der elektrischen Eichung wurde die Wärmemenge in 60 sek zugeführt. Die Einbettung der Thermosäule in festes Paraffin gestattet eine Auswertung des Schreiberstreifens ohne Wärmeausgleichsrechnung (3); bei gleicher Energiezufuhr ist der Ausschlag unabhängig davon, ob die Wärmemenge in kurzer oder längerer Zeit (120 sek) zugeführt wird. Weiter sind innerhalb des untersuchten Meßbereichs von 0,25–1 cal die extrapolierten Zeigerausschläge der zugeführten elektrischen Energie direkt proportional, wenn die Messungen innerhalb eines Tages durchgeführt werden. Über mehrere Tage ergaben sich geringe Abweichungen. Daher wurde jede Messung der Benetzungswärme auf Eichmessungen bezogen, die unmittelbar vor- und nachher durchgeführt waren. In Tabelle 2 ist als Beispiel die Messung der Benetzungswärme von Al-Pulver an Äthylbenzol wiedergegeben.

Tabelle 2

Beispiel zur Messung der Benetzungswärme

Einwaage in g	Kalorimeterhälfte	Wärmeliefernder Vorgang	Schreiberausschlag extrapoliert	cal	Benetzungswärme cal/g
0,7848	I	Eichung	12,5 mm	0,50	
		Benetzung	13,0 mm	0,52	0,66
		Eichung	15,1 mm	0,60	
0,8209	II	Eichung	11,5 mm	0,50	
		Benetzung	11,8 mm	0,51	0,62
		Eichung	14,0 mm	0,60	
				Mittel	0,64

Der extrapolierte Schreiberausschlag wurde mit Hilfe eines Okularmikrometers auf ± 0,2 mm ausgemessen. Das bedeutet bei einem Schreiberausschlag von 13 mm einen Fehler von ± 1,5%; hierzu addiert sich noch der Fehler der Strommessung (± 0,5%) und der Zeitmessung (± 0,6%).

2. Bestimmung der Oberflächenspannung nach der Ringabreißmethode

Diese Methode beruht darauf, daß die Kraft gemessen wird, die aufgewendet werden muß, um einen Ring von bekanntem Durchmesser aus einer Grenzfläche herauszureißen.

Zweckmäßig verwendet man hierzu eine zweiarmige Torsionswaage. Die eine Waagschale wird durch den Abreißring ersetzt, ausbalanciert und dann die Waage zunächst durch Gewichte, dann kontinuierlich durch Verdrehung des Torsionsfadens belastet, bis der Ring eben abreißt.

Wenn der Ring eben abreißt, gilt

$$\sigma = \frac{m}{2 \cdot l} \cdot 981 \text{ dyn} \cdot \text{cm}^{-1}.$$

Hierin bedeuten: m = Belastung in g, l = Ringumfang in cm. Der Umfang des Platinringes wurde durch Eichmessungen mit H_2O bestimmt.

Für einwandfreie Messungen ist es wichtig, daß die Meßschale einen möglichst großen Durchmesser hat, um Randwirkungen auszuschalten, ferner sollte der Meßring vor jedem Versuch gereinigt werden[13]).

Um vorzeitiges Abreißen zu vermeiden, muß die Torsion des Meßdrahtes gleichmäßig und erschütterungsfrei erfolgen. Temperaturkonstanz wird durch einen mit einem *Höppler*-Thermostaten verbundenen Heizmantel aus Glas gewährleistet.

3. *Bestimmung der spezifischen Oberfläche des Al-Pulvers durch Adsorption*

Die spez. Oberfläche unseres Al-Pulvers wurde nach *Harkins* und *Gans* (21) aus der Adsorption von Stearinsäure aus benzolischer Lösung unter der Annahme einer dichten monomolekularen Belegung der Oberfläche berechnet.

Etwa 5 g Al-Pulver wurde im Vakuum getrocknet und anschließend mit 50 ml einer 0,05 molaren Lösung von Stearinsäure in Benzol eine Stunde bei 20 °C geschüttelt. Dann wurden 20 ml Lösung abpipettiert und mit 0,1 n $NaOCH_3$-Lösung und Phenolphthalein als Indikator titriert. Wenn der Flächenbedarf eines Stearinsäuremoleküls mit *Harkins* und *Boyd* (22) zu $f_0 = 27{,}1 \cdot 10^{-16}$ cm² angenommen wird, findet man eine spezifische Oberfläche unseres Al-Pulvers von $8{,}25 \cdot 10^4$ cm²/g.

Zusammenfassung

Die Zerreißfestigkeit von Aluminiumblöckchen, die mit Polystyrol verklebt waren, steigt von 120 kg cm² auf etwa 360 kg cm², wenn etwa 0,5 Gew.-% verschiedener Carbonsäuren einpolymerisiert werden, vermutlich wegen der Bildung von H-Brücken. Bei höherem Carbonsäuregehalt fällt die Zerreißfestigkeit infolge Assoziation im Polymerisat wieder ab, und zwar sehr stark, wenn das Polymerisat in Lösungen kleiner Dielektrizitätskonstante aufgetragen wurde, z. B. in Benzol, und nur wenig, wenn eine Lösung hoher Dielektrizitätskonstante, z. B. Acetylaceton, verwandt wurde. Weiter wurde die Benetzungswärme des Aluminiums in den Lösungen der Acrylsäure in Wasser (hier auch weitere Säuren) und in Äthylbenzol gemessen. Oberhalb einer gewissen Konzentration an Säure wird die Benetzungswärme konstant. Aus der Benetzungswärme und der Oberflächenspannung läßt sich die sog. Adhäsionsenthalpie berechnen, die – jedenfalls für Acrylsäure – bei hinreichender Konzentration den gleichen Wert in wässeriger und äthylbenzolischer Lösung besitzt. Aus der Adhäsionsenthalpie wird mit Hilfe eines plausiblen Ansatzes für das Abstoßungs- und Anziehungspotential und für den Abstand einer einzelnen H-Brücke deren Zerreißfestigkeit berechnet. Sie stimmt mit dem experimentellen Wert bei kleinen COOH-Gehalten im Mischpolymerisat überein, wenn man annimmt, daß alle COOH-Gruppen in einer 6 Grundmoleküle ($22{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm) dicken Oberflächenschicht additiv an der Haftfestigkeit beteiligt sind. Wenn der mittlere Abstand von einer COOH-Gruppe zur anderen kleiner wird als $22{,}5 \cdot 10^{-8}$ cm, was bei mehr als 0,5 Grundmol-% der Fall ist, sollte Assoziation zwischen den COOH-Gruppen eintreten und die Festigkeit absinken. Das entspricht dem experimentellen Befund, namentlich in nichtpolaren Lösungsmitteln.

[13]) Der Platinring wurde zunächst mit destilliertem H_2O oder Benzol gereinigt und anschließend ausgeglüht.

Schrifttum

1) Forsch. Ber. d. Wirtsch.- und Verk.-Ministeriums d. Landes Nordrhein-Westfalen (im Druck).
2) Dissertation *H. Huhn* (Aachen 1957).
3) *Gorke, K.* u. *E. Jenckel*, Z. Electrochem. **60**, 573–579, (1956).
4) *Harkins, W. D.* u. *G. E. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1197 (1942).
5) *Mark, H.* in *E. Ott*, Cellulose a. Cellulose Deriv. (New York 1943).
6) *de Boer, J. H.*, Trans. Faraday Soc. **32**, 10 (1936).
7) *Kraus, G.* u. *J. E. Manson*, J. Pol. Sci. **6**, 625, **8** (1951).
7a) *Glasstone S.*, Phys. Chem., S. 386, 501 (New York 1943).
7b) *Hückel, W.*, Theor. Grundl. d. org. Chem. S. 346, 379 (Leipzig 1957); ferner *Allen, G.* u. *E. F. Coldin*, Quat. Rev. **7**, 255 (1953).
8) *Brunauer, S.*, The Adsorption of Gases and Vapors, S. 180–217 (Princeton 1945).
9) *Briegleb, G.*, Zwischenmolekulare Kräfte, S. 82 (Berlin 1937).
10) *Mittelstedt, O.* u. *R. Köhler*, Beiträge zur Theorie des Haftens, Klebens und Bindens (Leipzig 1945).
11) *Pfeiffer, P.*, Organische Molekülverbindungen, S. 122 (Stuttgart 1927).
12) *Becker K.* u. *W. Jancke*, Z. phys. Chem. **99**, 267 (1922).
13) *Müller, A.*, J. Chem. Soc. London **123**, 2043 (1923).
14) *Steurer, E.* u. *K. L. Wolf*, Z. phys. Chem. B **39**, 101 (1938).
15) *Dunken, H.*, Z. phys. Chem. B **45**, 201 (1939).
16) *Morawetz, H.* u. *R. H. Gobran*, J. Pol. Sci. **12**, 133 (1954); **18**, 455 (1955).
17) *Billig, K.*, Z. angew. Chem. **46**, 395 (1933).
18) *A. von Auwers*, Z. phys. Chem. **42**, 512 (1903).
19) *Patrick*, u. *C. D. Jones*, J. Phys. Chem. **29**, 1 (1925).
20) *Schmidt-Walter, D.*, Kolloid-Z. **14**, 242 (1914).
21) *Harkins, W. D.* u. *D. Gans*, J. Amer. Chem. Soc. **53**, 2804 (1931).
22) *Harkins, W. D.* u. *G. E. Boyd*, J. Amer. Chem. Soc. **64**, 1197 (1942).

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie und angewandte Elektrochemie der Technischen Hochschule Athen (Griechenland)

Kinetik der Alterung von anodischen Deckschichten auf Aluminium durch Farbstoffaufnahmen

Von Th. Skulikidis, N. Mallios und K. Kazantzis

Mit 13 Abbildungen und 2 Tabellen

(Eingegangen am 31. Mai 1958)

Einführung

In den vorhergehenden Arbeiten (1–3) wurde zum ersten Mal festgestellt, daß bei der anodischen Oxydation von Aluminium in einem Schwefelsäurebad sich zwei aufeinander liegende Oxydschichten gebildet haben, mit verschiedenartigen Eigenschaften hinsichtlich ihrer Anfärbbarkeit mit organischer Substanz (OROXANAL): das γ_1-Al_2O_3, in der Nähe von Metall als poröses und das γ_2-Al_2O_3 als kompaktes Material. Es wurde auch die Kinetik ihrer Färbung mit OROXANAL untersucht (4–7): Diese Untersuchungen haben ergeben, daß zwischen Farbstoff und Al_2O_3 ein Lack gebildet wird, nach dem Mechanismus von Platzwechselvorgängen. Anfangsstadium der Lackbildung ist die Adsorption von Farbstoff bestimmter Konzentration auf ihre äußere (γ_2-Al_2O_3) oder auf die äußere und innere (γ_1-Al_2O_3) Oberfläche. Für denselben strukturellen Zustand des Oxyds ist diese Konzentration abhängig von der Anfangskonzentration der Färbelösung und von der Temperatur, bei der die Färbung erfolgt. Deswegen ist für gegebene Konzentration der Lösung, Temperatur und Zeit die prozentuale Farbstoffaufnahme abhängig von der strukturellen Fehlordnung des Oxyds.

Ob also ein durch anodische Oxydation hergestelltes Aluminiumoxyd überhaupt altert und um wieviel es altert, muß ersichtlich aus der Minderung der prozentualen Farbstoffaufnahme in verschiedenen Zeitintervallen nach seiner Herstellung sein.

In der vorliegenden Arbeit wurde nun diese Kinetik der Alterung der zwei aufeinander liegenden und durch anodische Oxydation hergestellten Aluminiumoxyde durch Farbstoffaufnahme untersucht.

Es wurden feine (0,8 mm) Bleche aus reinem Aluminium (99,5%) anodisch oxydiert (Schwefelsäurebad, 15%) und in verschiedenen Zeitintervallen nach ihrer Herstellung gefärbt (OROXANAL). Die Methode der anodischen Oxydation und der Färbung waren ähnlich wie in den Arbeiten (1–8). Die Messungen wurden an beiden Oxyden (γ_1-Al_2O_3 und γ_2-Al_2O_3) vollzogen. Bei Zimmertemperatur wurde auch untersucht, ob die Alterungsgeschwindigkeit verschieden ist, wenn das Oxyd an der Luft liegt oder unter Wasser verbleibt (9). Für das γ_1-Al_2O_3 wurden ferner Messungen der Alterungsgeschwindigkeit bei verschiedener Herstellungsstromdichte der Oxyde gemacht. Es wurden auch Messungen bei höheren Temperaturen vollzogen (10).

Experimenteller Teil

A. Zimmertemperatur (18 °C)

I. Alterung des γ_2-Al_2O_3

Die Oxydation wurde unter folgenden Bedingungen durchgeführt: Spannung 15 V, Stromdichte 6,52 A/dm², Oxydationszeit 30 min, Temperatur bei der Oxydation 20 bis 25 °C. Die Färbung erfolgt unter folgenden Bedingungen: 1 cm³ Farbstofflösung, Konzentration des Farbstoffes 0,35‰, Temperatur der Färbung 30–35 °C, Färbezeit 6 min. Die Resultate der Messungen sind in

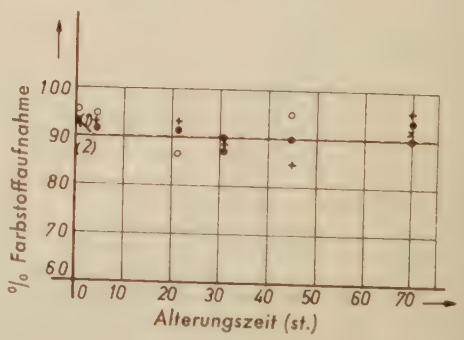


Abb. 1. Alterung des γ_2-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 6{,}52$ A/dm², Oxydationszeit: 30 min, Färbezeit: 6 min, Alterungstemperatur: 18 °C

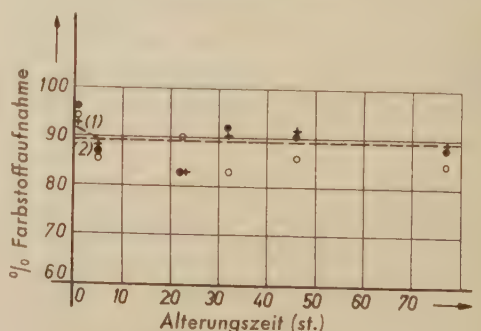


Abb. 2. Alterung des γ_2-Al_2O_3 in der Luft. $Z = 6{,}52$ A/dm², Oxydationszeit: 30 min, Färbezeit: 6 min, Alterungstemperatur: 18 °C

Abb. 1–2 ersichtlich. Auch 70 Stunden nach ihrer Herstellung weist das γ_2-Al_2O_3 keine wesentliche Änderung der prozentualen Farbstoffaufnahme auf (Fall 2), sowohl in der Luft wie unter destilliertem Wasser. Natürlich gibt es die Möglichkeit (Fall 1), daß das γ_2-Al_2O_3 in den ersten 4 bis 6 Stunden eine so kleine Alterung zeigt, daß man sie mit der verwendeten Methode nicht nachweisen kann. Dieses Resultat ließt sich voraussehen aus der Tatsache, daß das γ_2-Al_2O_3 kompakt ist und die Möglichkeit der Bewegung seiner ionischen Bestandteile sehr gering ist.

Mit diesen Messungen ist die Alterungsmöglichkeit des γ_2-Al_2O_3 vollkommen geklärt, da Oxydationszeit und Oxydationsstromdichte keinen Einfluß auf die prozentuale Farbstoffaufnahme haben (1–4).

II. Alterung des γ_1-Al_2O_3

Dieselben Messungen wurden für γ_1-Al_2O_3 durchgeführt. In diesem Fall wurden auch Messungen der prozentualen Farbstoffaufnahme für das Oxyd, das mit verschiedenen Stromdichten gebildet wurde, vorgenommen. Die Oxydationszeit in den verschiedenen Fällen wurde so gewählt, daß für alle Fälle die Oxydation mit derselben Zahl an Coul/dm² gemacht wurde, damit die bei verschiedenen Stromdichten erhaltenen Resultate vergleichbar werden [dieselbe Schichtdicke (1–4)].

1. Alterung unter Wasser. Die so erhaltenen Messungen gaben die Kurven Abb. 3–8. (Die in jedem Fall benutzten Stromdichten sind in jedem Diagramm ersichtlich.) Wie aus den Diagrammen ersichtlich, erfolgt der größte Teil von Alterung für alle Stromdichten in den ersten 25–30 Stunden nach der Herstellung der Oxyde. Nach dieser Zeit zeigt das Oxyd keine wesentliche Alterung mehr. Die prozentuale Farbstoffaufnahme für die ersten 25 Stunden ist umgekehrt proportional der Alterungszeit. In jedem Diagramm stellt also die Gerade die graphische Darstellung der Alterung in den ersten 25 Stunden dar. Folgende Beziehung ist gültig:

$$\boxed{v_a = K_a \cdot t}$$

mit v_a = Alterungsgeschwindigkeit, K_a = Geschwindigkeitskonstante = Neigung der Geraden in st^{-1} und t = Alterungszeit (st). Diese Neigungen in Abhängigkeit von Stromdichte sind aus Tab. 1 ersichtlich.

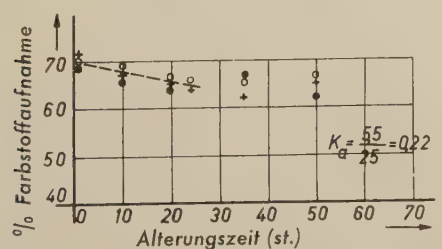


Abb. 3. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 3$ A/dm², Oxydationszeit: 21 min + 42 sec, Färbezeit: 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

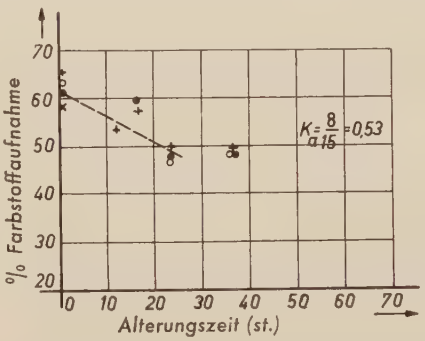


Abb. 4. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 6{,}52$ A/dm², Oxydationszeit: 10 min, Färbezeit 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

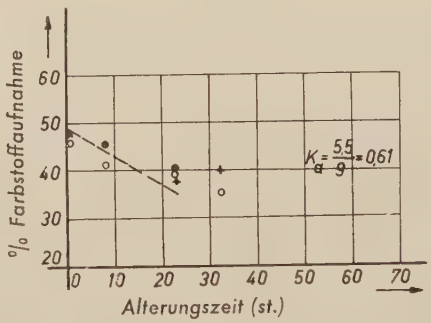


Abb. 5. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 9$ A/dm², Oxydationszeit: 7 min + 15 sec, Färbezeit: 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

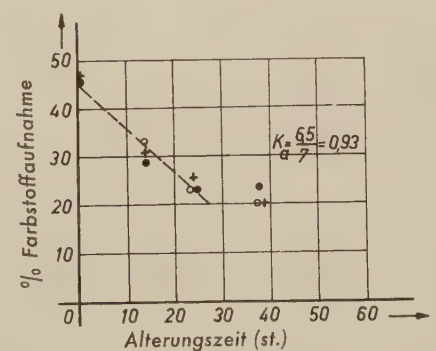


Abb. 6. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 12$ A/dm², Oxydationszeit: 5 min + 26 sec, Färbezeit: 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

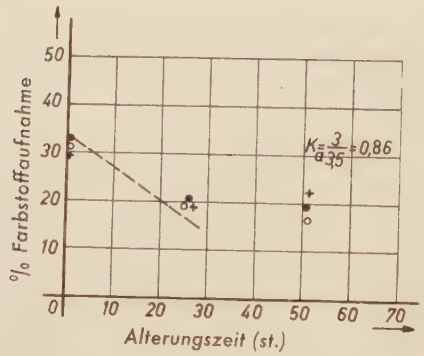


Abb. 7. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 15$ A/dm², Oxydationszeit: 4 min + 22 sec, Färbezeit: 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

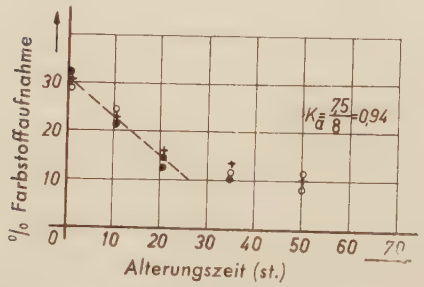


Abb. 8. Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser. $Z = 17$ A/dm², Oxydationszeit: 3 min + 50 sec, Färbezeit: 2 min, Alterungstemperatur: 18 °C

Tabelle 1

Stromdichte (Z) (A/dm²)	Geschwindigkeitskonstante (K_a) (st^{-1}) Färbezeit 2 min	Färbezeit 6 min	Durchschnitt der K_a
3	0,22	0,20	0,21
6,52	0,53	0,55	0,54
9	0,61	0,65	0,63
12	0,93	0,94	0,935
15	0,86	0,90	0,88
17	0,92	0,94	0,93

In Tab. 1 sind auch Resultate von Messungen, die unter denselben Bedingungen gefunden wurden, aber für 6 min Färbezeit, gezeigt. Die Neigungen für 2 und 6 min Färbezeit sind dieselben, was die Genauigkeit unserer Messungen bestätigt. Aus der Tab. 1 ergibt sich das Diagramm 9. Mit zunehmender Herstellungsstromdichte nimmt also die Alterungsgeschwindigkeit von Oxyd zu. Zwischen der Geschwindigkeitskonstante (K_a) und Stromdichte (Z, A/dm²) gilt folgende Gleichung.

$$\boxed{K_a = A \cdot Z}$$

A = Proportionalitätsfaktor = 0,078 dm². A^{-1} · st^{-1}. Die Gültigkeit dieser Gleichung bedeutet, daß wegen der größeren Geschwindigkeit, mit welcher das Oxyd bei größeren Stromdichten gebildet wird, das Oxyd größere strukturelle Fehlordnung hat, die zur Alterung treibende Kraft und damit die Alterungsgeschwindigkeit größer ist. Alle diese Tatsachen sind bis 12 A/dm² gültig, darüber hinaus bleibt die Alterungsgeschwindigkeit mit zunehmender Stromdichte konstant, weil nämlich das mit 12 A/dm² gebildete Oxyd maximal fehlgeordnet ist. Weiter sieht man aus Abb. 9 durch Extrapolation, daß die Gerade den Nullpunkt schneidet. Das bedeutet, daß es keine noch

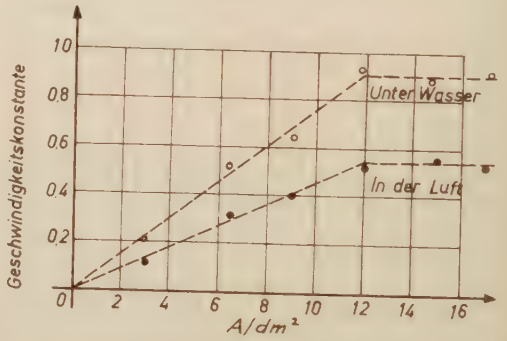


Abb. 9. Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante der Alterung des γ_1-Al_2O_3 unter Wasser und in der Luft von der Herstellungsstromdichte. Alterungstemperatur: 18 °C

so kleine Stromdichte gibt, bei welcher γ_1-Al_2O_3 ohne Fehlordnungen gebildet werden kann (nicht altert). Immer erfolgt nämlich die Bildung von Oxyd unter großer Sauerstoffentwicklung (kleine Stromausbeute).

2. Alterung in der Luft. Dieselben Messungen und unter denselben Bedingungen wurden für die Alterung an der Luft durchgeführt. Qualitativ ist das Phänomen der Alterung an der Luft dasselbe wie unter Wasser. Wie Tab. 2 (mit Resultaten auch für 6 min Färbezeit) und Abb. 9 ergibt, ist die Alterungsgeschwindigkeit unter Wasser

Tabelle 2

Stromdichte (Z) (A/dm²)	Geschwindigkeitskonstante (K_a) (st^{-1}) Färbezeit 2 min	Färbezeit 6 min	Durchschnitt der K_a
3	0,11	0,13	0,12
6,52	0,3	0,335	0,32
9	0,375	0,43	0,40
12	0,55	0,50	0,535
15	0,58	0,55	0,565
17	0,50	0,53	0,515

größer, da dessen Löslichkeitseigenschaften für die spontane Rekristallisation (Alterung) günstig sind. Zwischen der Geschwindigkeitskonstante (K_a) und Stromdichte (Z, A/dm²) ist auch hier dieselbe Gleichung gültig:

$$\boxed{K_a = A' \cdot Z},$$

wobei A' = Proportionalitätsfaktor $= 0{,}047$ $dm^2 \cdot A^{-1} \cdot st^{-1}$ wird.

B. Alterung bei höheren Temperaturen

Die Oxydation erfolgte wie vorher beschrieben. Es wurde γ_1-Al_2O_3 unter 12 A/dm² und Oxydationszeit 5 min und 26 sec gebildet; Färbezeit 2 min. Nach der Oxydation und Neutralisation (1–10) von Proben wurde das adsorbierte Wasser mit Filterpapier entfernt, damit während der Erhitzung kein $Al(OH)_3$ oder $Al_2O_3 \cdot H_2O$ gebildet werden kann, und es wurde im Thermostaten bei folgenden Temperaturen aufbewahrt: 35, 61, 80, 90, 100, 120, 140, 150 °C. Nach Abkühlung auf Zimmertemperatur wurde die prozentuale Farbstoffaufnahme an drei verschiedenen Proben für jeden Fall und in verschiedenen Zeitintervallen gemessen. Auch hier gilt für alle untersuchten Fälle (bis 100 °C) für die ersten 20 Stunden dieselbe Gleichung: $v_a = K_a \cdot t$. Die Alterungsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmender Temperatur bis zu einer Temperatur vom 90 °C zu und darüber hinaus bis 120 °C ab, wo sie Null wird. Bei höheren Temperaturen gibt es keine Alterung mehr, aber eine *Verjüngung* des Oxydes, d. h. die prozentuale Farbstoffaufnahme ist größer als bei Zimmertemperatur und sofort nach der Herstellung des Oxyds (Abb. 10, 11). Die Geschwindigkeit der Verjüngung ist ebenfalls proportional der Zeit:

$$\boxed{v_v = K_v \cdot t}.$$

So hat das ganze Phänomen der Alterung hier ein Temperaturmaximum, wie das schon für einige katalytische Reaktionen gefunden wurde: Hydrierung von Olefinen, Äthylenhydrierung (11, 12), Addition von HCl an Propylen (13) und letztens bei uns (14) für die Reaktion KBr (fest) + Cl_2 (Gas, trocken) = KCl (fest) + Br_2. Durch die Gültigkeit der *Arrhenius*schen Gleichung kann man die Aktivierungsenergien für die beiden Äste der Abb. 11 berechnen (Abb. 12, 13). Die Aktivierungsenergie der Alterung ist 2,74 kcal/mol. Damit wird das höhere energetische Niveau des Oxyds bestätigt und die Beweglichkeitsmöglichkeit seiner ionischen Bestandteile, wie das in den Arbeiten (4–7) festgestellt wurde. Die Aktivierungsenergie der Verjüngung ist 13,29 kcal/mol. *Alle diese Tatsachen bedeuten, daß hier ein Rückphänomen vorhanden ist. Die Tatsache, daß $q_v > q_a$ und $A_v > A_a$ (wo-*

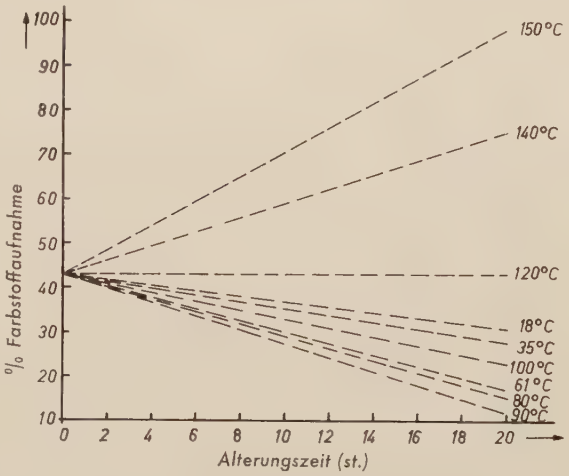


Abb. 10. Prozentuale Farbstoffaufnahme als Funktion der Alterungszeit (Parameter: Lagerungstemperatur)

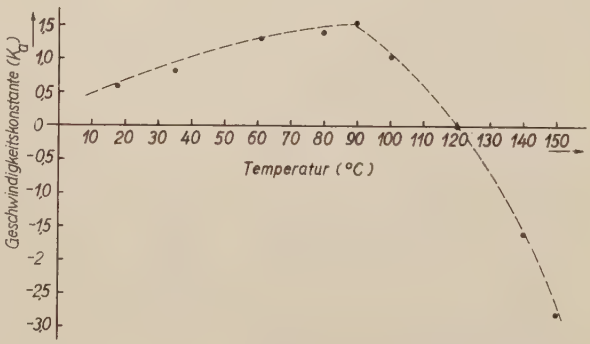


Abb. 11. Geschwindigkeitskonstante der Alterung als Funktion der Temperatur

bei A_v und A_a die entsprechenden Häufigkeitsfaktoren bedeuten) sind, spricht dafür, daß das Phänomen zur Klasse der vorher erwähnten Phänomene (11–13) *mit Temperaturmaximum gehört. Das ist zum ersten Mal bei heterogenen Reaktionen unter Veränderung eines festen Stoffes festgestellt worden.* Das Rückphänomen kann in der Bildung von neuen Fehlordnungen bestehen. Die dazu notwendige Temperatur, $\simeq 1/3 \cdot T_{s\,Al_2O_3} = 501$ °C ist natürlich sehr weit von 90 °C, bei der das Rückphänomen aufzutreten anfängt, entfernt. Aber die kleine Aktivierungsenergie der Verjüngung und die Möglichkeit zur Umlagerung bei der Färbung [für welche die

notwendige Aktivierungsenergie 21,5 kcal/mol ist (4–7)] der Al_2O_3-Bestandteile [Lackbildung, Platzwechselvorgang (4–7)] sprechen dafür. So scheint der Faktor der T_s statt, wie allgemein, 1/3, nur 0,17 zu sein, wie für viele andere Fälle gefunden (15).

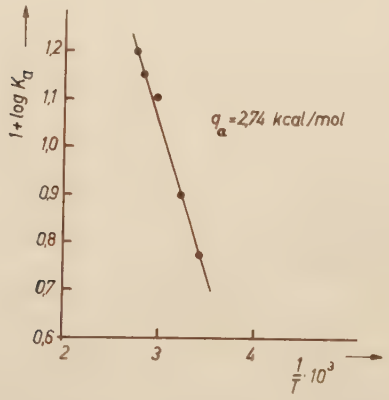


Abb. 12. Gültigkeit der *Arrhenius*schen Gleichung bei der Alterung des γ_1-Al_2O_3 in Luft

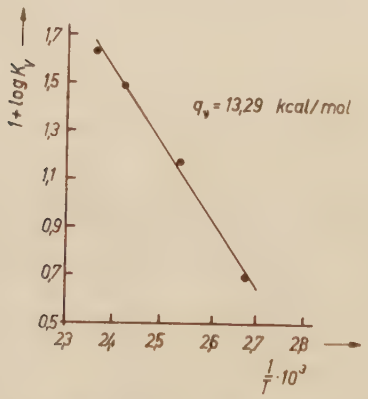


Abb. 13. Gültigkeit der *Arrhenius*schen Gleichung bei der Verjüngung des γ_1-Al_2O_3 in Luft

Da aber die Temperatur von 90 °C, oberhalb der die Verjüngung des Oxyds stattfindet, sich in der Nähe des Wassersiedepunktes befindet, haben wir eine zweite Erklärung der Verjüngung geprüft, nämlich, daß bei der Erhitzung des Oxyds über 90 °C das sorbierte Wasser (das mit Filtrierpapier nicht ganz entfernt wurde) eine Desorption aufweist und damit die zuvor anwesenden aktiven Zentren befreit. Wir haben hierzu analoge Messungen mit Proben durchgeführt, die nach der Behandlung mit Filtrierpapier im hohen Vakuum belassen und mit Alkohol behandelt wurden. In diesem Fall müßten wir verschiedene Ergebnisse erhalten. Trotzdem wir die gleichen Resultate wie vorher gefunden haben, können wir diese zweite Erklärung noch nicht als vollkommen ungültig betrachten, da Messungen von *D. Papeé* (16) die Bildung von $Al_2O_3 \cdot 3\,H_2O$ bei Zimmertemperatur bestätigt haben.

Zusammenfassung

Durch Messungen der Alterung (Verminderung der prozentualen Farbstoffaufnahme) der zwei aufeinander liegenden Oxyde auf anodisch oxydiertem Aluminium wurde folgendes festgestellt:

Das genannte γ_2-Al_2O_3 weist keine wesentliche Alterung in der Luft und unter Wasser auf, da es kompakt und geordnet ist.

Das γ_1-Al_2O_3 altert in der Luft und unter Wasser proportional der Zeit. Seine Alterungsgeschwindigkeit ist proportional der Herstellungsstromdichte. Nach 12 A/dm² nimmt die Alterung nicht mehr zu, da dieses Oxyd die maximale Fehlordnung besitzt. Die Alterung in der Luft ist kleiner als unter Wasser, da dieses mit seinem Lösungsvermögen für die Rekristallisation günstig ist. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Alterungsgeschwindigkeit bis 90 °C zu und fällt darüber hinaus bis zu Null (120 °C). Bei höheren Temperaturen findet eine Verjüngung des Oxyds statt. Dieses Phänomen mit Temperaturmaximum ist zum ersten Mal bei heterogenen Reaktionen unter Änderung eines festen Stoffes festgestellt worden und bedeutet eine Rückreaktion entweder unter Bildung von neuen Fehlordnungen (die Werte der Aktivierungsenergien der Hin- und Rückreaktion sind dafür plausibel) oder eine Freilegung von anwesenden aktiven Zentren, wegen Desorption von Wasser.

Schrifttum

1) *Skulikidis, Th.* und *P. Mentojiannis*, Chim. Chron. (Athen) **19** A, 88 (1954).
2) *Skulikidis, Th.* und *S. Karalis*, Chim. Chron. (Athen) **20** A, 46 (1955).
3) *Skulikidis, Th., S. Karalis* und *P. Mentojiannis*, Kolloid-Z. **149**, 6 (1956).
4) *Skulikidis, Th.* und *Ch. Papathanasiou*, Ann. Techn. (Athen) **32**, 171 (1955).
5) *Skulikidis, Th.* und *J. Marangosis*, Ann. Techn. (Athen) **32**, 378 (1955).
6) *Skulikidis, Th.* und *N. Lalakakis*, Ann. Techn. (Athen) **33**, 176 (1956).
7) *Skulikidis, Th., Ch. Papathanasiou* und *J. Marangosis*, Kolloid-Z. **150**, 54 (1957).
8) *Skulikidis, Th.*, Chemische und elektrochemische Behandlungen von Aluminiumoberflächen, Diss. T. H. (Athen 1950).
9) *Skulikidis, Th.* und *N. Mallios*, 2. Tagung der griechischen chemischen Gesellschaft, 1956.
10) *Skulikidis, Th.* und *K. Kazantzis*, Ann. Techn. (Athen) **34**, 356 (1957).
11) *Schwab, G. M.*, Z. phys. Chem. Abt. A **171**, 421 (1934).
12) *Twigg, G. H.*, Disc. Farad. Soc. **8**, 152 (1950).
13) *Noller, H.* und *H. Wolf*, Z. phys. Chem. N. F. **13**, 255 (1957).
14) *Skulikidis, Th.* und *E. Sälzle* (noch nicht veröffentlicht).
15) *Hauffe, K.*, Reaktionen in und an festen Stoffen (Berlin 1955).
16) *Papeé, D.*, Mitteilung im 16. Internationalen Kongreß für reine und angewandte Chemie (Paris 1957).

From the Chemical Laboratory, Mahakoshal Mahavidyalaya, Jabalpur, M. P. (India)

Liesegang Rings - A Phenomenon of Precise Periodic Coagulation

By V. Gore

With 1 figure and 4 tables

(Received April 14, 1958)

Sols of $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, As_2S_3, Sb_2S_3, AgI.I′, AgBr.Br′, AgI.Ag^+ and AgBr.Ag^+ were taken into narrow glass tubings of 4 m.m. diameter and coagulated by the slow addition of coagulator solutions of K_2SO_4, KBr, $BaCl_2$, $AgNO_3$, KJ, of various concentrations. Banded coagulation of the hydrophobic sols were obtained for definite concentrations of the coagulator solutions, approaching the flocculation value for the particular sol.

The number of experiments carried out suggest that in the conversion of a colloid system into a coagulum the sol, before growing into a precipitate, has to pass through fractional slow, banded, periodic and rapid coagulation stages. And that *Liesegang* ring formation is a special case of precise periodic coagulation.

Introduction

Liesegang phenomenon has been the subject of much intensive work on the experimental as well as the theoretical side. The interaction of two electrolyte solutions, forming a precipitate, sometimes leads to the formation of so-called *Liesegang* rings, in the presence or absence of jellies.

Various theories have been put forward to explain the mechanism of the formation of periodic structures, which only apply to specific systems or experiments.

A review of the literature on the subject leads to the remark that a theory, capable of universal applicability, has yet to be formulated. It is the opinion of the author that the planning of the experiments for elucidating more information to lead to a better understanding of the causes of the phenomenon has to be done on a basis different from the procedures hitherto adopted.

The paper embodies the work carried out on a new plan and discussions of the results obtained. An explanation, based on the work of the author as well as that of previous workers, has been put forward, which in the opinion of the author is more satisfactory than the theories till now in existence.

The phenomenon can be classified in two groups. One set embodies the rhythmic structural process observed with number of substances in the presence of different jellies, and carried out in broad spaces. The workers in this field stress the importance of jellies as fundamental. According to some of them, the jellies might function in (a) regulating diffusion, (b) preventing the rapid mixing of the reactants, (c) fixing or arresting the precipitate where it is formed, (d) restricting the zone of the influence of ions by rendering to a minimum the factors which make for turbulance. The observations recorded by these workers render it clear that an adequate theory of the process must provide for the modifying influence of the reaction medium but the view that jelly plays a fundamental part is made invalid by the fact that a jelly is not even necessary.

The second classification of the phenomenon deals with the observation of *Morse* (15), *Dreaper* (5), *Wo. Ostwald* (18), *Lloyd* and *Moravek* (12) and other workers, who obtained rhythmic structures or rings with a large number of salts by the reaction of the reacting electrolytes in aqueous solution in the absence of jellies.

Much of the published work, with reference to the production of banded precipitates, is thus as recorded of precipitates, which will under specified conditions, form in bands. It is generally agreed that almost any substance which is relatively insoluble can be obtained in band formation if the conditions are favourable.

Experiments are also on record which do away with the presence of a foreign reaction medium—the inner electrolyte, cf. *Quincke* (19), *Dhar* and *Mitra* (4), *Michalev* (14) and others. In the previous publications, the author (7) has recorded the formation of rings in the absence of foreign media along with an explanation in the form of a coagulation theory which takes into account both the reactants as well as the released dispersion medium.

It appears to the author that if periodic

structures formed by the interaction of two solutions forming a precipitate, in the absence of jellies and in capillary tubes, are viewed in the light of the observations of *von Weimarn* (20) who emphasizes that substances pass through the colloidal state during the precipitation process when the reacting electrolytes are allowed to mix, then the only possible and correct directive to be taken is that the protective action exerted by the solvated shell of the jellies as well as the colloidal state of growing precipitate formed under suitable conditions might help to throw light on the mechanism of the *Liesegang* phenomenon. Moreover *Morse* (15) who has studied about two hundred cases for the formation of periodic precipitations, in aqueous solutions in the absence of jellies, by the diffusion of reacting electrolytes in the capillary spaces, rightly reports that a number of trials is often necessary to find favourable concentrations for periodicity. That is a suitable state even of the precipitate formed is necessary. *Von Weimarn*'s theory also suggests about the selective concentrations of the reacting substances for the formation of colloids.

It is imperative for any single theory to account for (a) the role of the reaction medium if its presence is so necessary (b) the effect of the reaction product formed by the interaction of the reacting electrolytes in the presence or absence of jellies, (c) the part played by reaction media other than jellies, (d) the periodic structures obtained in the absence of the inner electrolyte, (e) the exact account of the released dispersion medium, (f) the cause of the colours of the different bands as observed by *Holmes* (9), (g) the function of different jellies used, and the explanation for the variation of the results observed therein, (h) the exact function of the impurities present or added to the jellies and lastly the rhythmic bands in capillary tubes in the absence of jellies. The experiments designed to throw further light on the nature of the phenomenon under variety of conditions have been carried out by the author. The different sets of experiments are intended to study the following points:

Point I: The formations of *Liesegang* rings in media other than jellies (cf. 7), (b) The elimination of any possible complication by selecting inner and outer electrolytes of various concentrations which cannot form a precipitate at all by double decomposition when mixed in a medium other than a jelly (cf. 7).

If periodic structures are possible in such systems as in these experiments the electrolytes chosen are non-reacting and sometimes one and the same as these will leave a clear field for the enunciation of a theory which will not be embarrassed by (a) the supersaturated diffusible solution to be formed by the inter-action of the reacting electrolytes [cf. *Wi. Ostwald* (17)], (b) the fineness of the precipitate which is to adsorb the solute to create a space [cf. *Bradford* (1)], (c) by the condition of the precipitate which is one of the factors of the balanced reaction [cf. *Wo. Ostwald* (18)].

Point II. Examination of the possibility of formation of bands by the coagulation of dilute hydrophobic colloids in the absence of any foreign media.

Point III. Connection of the point No. II, to the observations of the workers who carried out the ring formations in small spaces by the reaction of the electrolytes forming a precipitate in the absence of jellies.

If the explanation given by the author (7c), that the *Liesegang* phenomenon is nothing but the periodic coagulation of the semi-solvated colloids, is correct, then the part played by the jellies must be to solvate and protect the precipitate formed in their presence due to the reaction of the two reacting electrolytes and to offer a seat, in their mesh structure for the periodic coagulation of the sols so formed.

In what follows the results obtained in different experiments have been detailed under two headings:—

(a) Periodic coagulation of hydrophobic sols in the absence of any foreign media, and

(b) Ascertainment of the existence of the growing precipitate, when two electrolytes are allowed to diffuse, in a colloidal state and its periodic coagulation by the same diffusing electrolytes.

The experiments, dealing with the coagulation of dilute colloids, of $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, As_2S_3 and Sb_2S_3 prepared by the usual laboratory methods, with the coagulating electrolytes of varying molar concentrations, are recorded below.

Experimental

Molar solutions of KBr, KI, K_2SO_4, $AgNO_3$, $BaCl_2$, $Pb(NO_3)_2$ and $CuSO_4$ were prepared of different con-

centrations by dissolving *Merck's* or *Kahlbaum's* purest reagents in conductivity water.

Known volumes of the sols were poured by means of a pipette into thoroughly cleaned long narrow glass tubes and covered with electrolyte solutions. The following conditions were kept constant in these experiments.

Fig. 1. Vide text

No.	Colloid	Electrolyte	Time
1.	$Fe(OH)_3$	$M/20$ $CuSO_4$	After 36 days.
2.	,,	$M/10$ KJ	,, 36 ,,
3.	$Cr(OH)_3$	$M/16$ K_2SO_4	,, 6 ,,
4.	AgJ.J′	$M/4$ $AgNO_3$	,, 6 ,,
5.	AgBr.Br′.	,,	,, 3 ,,
*6.	Sb_2S_3	$M/5$ $BaCl_2$	5 Min.
*7.	,,	$M/2$ $AgNO_3$	,, 5 ,,
8.	,,	$M/5$ $BaCl_2$	,, 5 ,,
9.	,,	$M/2$ $AgNO_3$	,, 5 ,,
10.	As_2S_3	$M/5$ $BaCl_2$	,, 5 ,,
11.	,,	$M/4$ K_2SO_4	,, 5 ,,
12.	AgBr.Br′	$M/2$ $AgNO_3$	,, 5 ,,
13.	$Fe(OH)_3$	,,	,, 36 days

*) The concentration of the Sb_2S_3 sol is half of that in experiment No. 8 and 9.

Diameter of the tube	= 4 m.m.
Length of the tube	= 60 c.m.
Volume of the sol	= 5 c.c.
Volume of the electrolyte solution	= 1 c.c.

The sol and the coagulator solution were not rapidly mixed. The solution was allowed to diffuse slowly from the top. The changes in the tubes were noted carefully. As time passed on, the number of bands formed, in each tube, decreased. No sooner the electrolyte is added, it rushed into the sol and comes into contact with charged particles. The particles in the vicinity of the coagulator solution are neutralised and agglomerate to form larger particles. These, in their turn, grow to form bigger aggregates. Finally groups of large particles appear which then separate into different bands. Thus the slow coagulation of sols without mixing the colloid and the added electrolyte solution ends in the formation of banded structures. There are numbers of bands formed at the beginning which decreased as time passed on. The photographic reprints (vide figure 1, indicate such systems wherein the banded structure is stable even for years. These experiments were repeated several times, in long narrow glass tubes having the diameters 4 and 15 m.m. respectively with the same results. In the tubes having their diameters 15 m.m. the banded structures came down within half an hour or in certain cases still very rapidly.

Discussion

In these experiments the slow additions of different electrolyte solutions, corresponding to an electric charge, which does not exceed and is just near the flocculation value for the particular sol in a stated time, coagulate the sols in banded or discontinuous structures.

This phenomenon appears to be general, as different colloids were used in these experiments.

The results of the above experiments are very interesting and encouraging as they throw a light on the process of coagulation. In these experiments (except in Table 1 and 2, Set '*D*') 5 cc. of the sols was poured in long narrow tubes and covered with 1 cc. of different coagulator solution of varying concentrations in each case.

(1) For a particular concentration of the electrolyte solution, there is no coagulation at all (vide experiments No. 1, Sets, *A*, *B*, *C* and *D*). The electrolyte solution being low in concentration and therefore less dense floats on the sol. There is no diffusion of the coagulator electrolyte for a number of days. Naturally there is no turbidity or coagulation of the sols.

(2) When the concentration of the electrolyte solution is increased, diffusion takes place to a particular extent in the sol. The particles in the vicinity come into contact with the coagulator solutions. The charges on them are partially neutralised. Deprived of their charges, these discharged particles within that volume of the sol wherein the coagulating electrolyte is being used, unite to form bigger aggregates and come down leaving a clear unaffected portion of the sol due to want of sufficient coagulator solution for the coagulation of this unaffected sol. The smaller particles or the diluted sol breaks from the coarse particles due to thermal movements and thus there is a fractional coagulation of the sol (vide experiments No. 2 in Sets *A*, *B*, *C* and *D*) (cf. *Buzágh* 3).

(3) If the concentration of the coagulating electrolyte is further increased complete diffusion takes place. The

Table 1

Set 'A'

Coagulation of $Cr(OH)_3$ sol.

Chromium hydroxide sol, with a concentration of 0.0152 gms. Cr_2O_3 per litre was prepared as usual:

No.	5 cc. $Cr(OH)_3$	1 cc. K_2SO_4	Results
1	5 cc. $Cr(OH)_3$	M/32	No coagulation
2	5 cc. $Cr(OH)_3$	M/16	Fractional coagulation
3	5 cc. $Cr(OH)_3$	M/8	
		M/4	Banded coagulation

Set 'B'

Coagulation of As_2S_3 sol.

An arsenious sulphide sol, with a concentration of 0.016 gms. As_2S_3 per litre, was prepared as usual from As_2O_3 and the excess of hydrogen sulphide removed in cold with a stream of hydrogen

No.	5 cc. of As_2S_3 sol	KBr	1 cc. of K_2SO_4	$BaCl_2$	$AgNO_3$	Results
1.a	5 cc. of As_2S_3 sol	M/32	M/32	M/20	M/32	No coagulation. The electrolyte solution floats on the sol
1.b	5 cc. of As_2S_3 sol	M/16	M/16	—	M/16	
2	5 cc. of As_2S_3 sol	M/8	M/8	—	M/8	Fractional coagulation
3.a	5 cc. of As_2S_3 sol	M/4	M/4	M/10	M/4	Banded coagulation
3.b	5 cc. of As_2S_3 sol	M/2	—	M/5	M/2	

Set 'C'

An antimony sulphide sol was prepared from potassium antimony tartrate. The excess of hydrogen sulphide removed in cold with stream of hydrogen

Concentration of the sol: 0.042 gms. Sb_2S_3 per litre

No.	5 cc. Sb_2S_3 sol	KBr	K_2SO_4	1 cc. of $BaCl_2$	$AgNO_3$	Results
1	5 cc. Sb_2S_3 sol	M/32	M/32	M/20	M/32	No coagulation
2	5 cc. Sb_2S_3 sol	M/16	M/16	M/10	—	Fractional coagulation
3A	5 cc. Sb_2S_3 sol	M/8	M/8	—	—	
3B	5 cc. Sb_2S_3 sol	M/4	M/4	M/5	M/4	Banded coagulation
3C	5 cc. Sb_2S_3 sol	M/2	—	—	M/2	

Set 'D'

Coagulation of $Fe(OH)_3$ sol (Prepared by *Krecke*'s method)

The diameter of the tube = 15 m.m.
Length of the tube = 60 c.m.
Volume of the sol = 50 c.c.
Concentration of sol = 2.52 gms. Fe_2O_3 per litre
Time = 30 minutes

No.	$Fe(OH)_3$ sol	Electrolyte	Results
1	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/10 KBr	No coagulation. The electrolyte solution floats on the sol
2	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/4 KBr	Fractional coagulation. The particles agglomerate and come down leaving a clear sol above
3	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/3 KBr	Discharged particles come down in groups of bigger aggregate
4	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/2 KBr	Complete flocculation

Table 2

Concentration of the sol: 1.26 gms. Fe_2O_3 per litre. Other conditions are the same.

No.	$Fe(OH)_3$ sol	Electrolyte	Results
1	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/32 K_2SO_4	Fractional coagulation
2	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/16 K_2SO_4	Banded coagulation. 16 groups or bands
3	$Fe(OH)_3$ sol	8 cc. M/8 K_2SO_4	Banded coagulation. 16 groups or bands
4	$Fe(OH)_3$ sol	10 cc. M/4 K_2SO_4	Complete flocculation

entire volume of the sol comes into contact with the entering electrolyte. The electrolyte concentration of the coagulator solution corresponds to such an electric charge that within a certain time equimolar amounts of flocculating ions are adsorbed by the greater number of colloidal particles than in the previous cases. The density of the charge on the colloidal particles diminishes and this diminution helps the agglomeration of the particles. The particles are not yet fully discharged and thus are surrounded by a more or less solvated shell.

It can be assumed here in the words of *Kruyt* (10) that "there is no uniform discharge over the whole surface of the particles so that in some places the electro-kinetic potential is above the critical value and elsewhere below ζ_{cr}. Cohesion occurs in those spots where the discharge has proceeded farthest and as a result of this, the parts with higher charges are turned outside."

The larger particles of *such outside spots with higher charges exert a repelling action* on the similarly charged large particles in the sol. Thus the separation of these partially discharged particles, takes place in groups or bands.

There is thus a discontinuous or banded coagulation of the sol. The free space between groups or bands is full of the sol which has remained unaffected and the released dispersion medium.

According to the *Stokes* Law, there is a tendency for these large aggregates grouped in bands to come down rapidly. But their path is obstructed by the mobilities of the charged particles of the unaffected dilute sol held in between the different bands. Thus for a critical concentration of the coagulator solution the partially discharged particles, arranged into separate groups or bands, (as the discharged particles are attracted towards each other in consequence of their interfacial tension) are arrested in the tubes or to be precise it can be said that at sedimentation equilibrium established between the velocity of the precipitation of the large particles or bands and the mobilities of the charged particles of the sol just below each band the banded structure is stable (vide photographic reprints in Figure1, page 137).

The released ions made available due to the disruption of the double layer round the particles try in their own way to decrease the mobilities of the charged particles of the dilute unaffected portion of the sol held in between the different bands. Coagulation takes place in certain cases and the banded structures come down.

If the charges on these ions are not equivalent to lower the ζ-potential or neutralise the charges on the colloidal particles of the diluted sol, the banded structure is stable permanently. The narrowness of the diameter of the long glass tubes also helps to arrest the bands due to mechanical obstruction.

(4) If the concentration of the coagulator solution is further increased (vide experiments Nos. 4, in sets *A*, *B*, *C* and *D*), the limiting or flocculation value of the electrolyte solution is reached. In other words the number of millimoles of electrolyte per litre necessary to coagulate the sol completely within a definite time is present in the tube. The charges fall below the critical value and complete coagulation takes place. These results support the coagulation theory as outlined by the author in (7c) to explain the *Liesegang* phenomenon.

The only difference, between these banded coagulations observed in the above sets of experiments and the *Liesegang* phenomenon as well as the observations recorded in (7d) is that the latter is a periodic and not a discontinuous coagulation and the difference is due to the semi-solvated media as the reactants in the presence of jellies.

The solvated shells of the media or the jellies offer protection to the discharging particles in the slow coagulation or precipitation process. In the rapid coagulation or instantaneous precipitation the charges are completely neutralised, and each collision results in aggregation.

Ascertainment

If the observations that the coagulation of dilute colloid in the absence of any foreign media is discontinuous or banded, for a particular concentration of the coagulator solution, is correct then it is necessary to find an explanation for the ring formation described by *Morse* and *Peares* (16), *Morse* (15), *Dreaper* (5), *Wo. Ostwald* (18), *Lloyd* and *Moravek* (12) and other workers. They obtained rings in the reaction of any two reacting electrolytes forming a precipitate in the absence of jellies and in capillary spaces. It follows, therefore, to ascertain whether a precipitate formed by the reaction of the two reacting electrolytes in the above observations can exist in a colloidal state and can be coagulated in a banded state by the same diffusing electrolyte.

In view of the different findings of various workers as to the existence of the precipitate in the presence of jellies in the form other than ionic by conductivity and E. M. F. measurements, the author proposes to test the possibility of the existence of the precipitate in a colloidal state by an indirect way.

Von Weimarn emphasized that substances pass through the colloidal state during the precipitation process and it is also well known that when a colloidal precipitate is

formed by mixing solutions of two reacting electrolytes, then the precipitate will be positively charged when that electrolyte is present in excess which furnished the cation and negatively charged when that electrolyte is in excess which furnished the anion.

The workers, in the field wherein the rhythmic structures are described in the absence of jellies, have allowed, in some cases, solutions of $AgNO_3$ and KJ or KBr to diffuse in capillary or small spaces, and reported ring formations.

The author has selected these electrolyte solutions for the ascertainment because under favourable conditions the precipitate formed by these reacting solutions can exist in a colloidal state for a considerable length of time.

According to *Lottermoser*'s work it is clear that if $AgNO_3$ solution is added to an excess of KJ or KBr solution, a negatively charged AgJ or AgBr sol is formed.

(1) Particular concentration of these electrolytes are allowed to mix and a colloid of AgJ or AgBr is obtained. If the theory proposed by the author is workable then the above sols without being purified must give banded or discontinuous coagulations if coagulated with different electrolyte solutions and particularly with $AgNO_3$ solution.

Experiments are recorded below wherein sols of AgJ and AgBr are coagulated with solutions of $AgNO_3$, KBr, KJ, $BaCl_2$, and K_2SO_4 of varying concentrations.

Banded coagulation is observed in these cases for the definite concentrations of the electrolyte solutions and particularly of $AgNO_3$ solution, which is one of the components for the formation of a precipitate by the reactions of KJ or KBr and $AgNO_3$ solutions.

Experimental

Coagulation experiments were also carried out with positively charged $AgJ.Ag^+$ and $AgBr.Ag^+$ sols with the same results as given above.

Table 3

Coagulation of a negative AgI′ sol.

5 cc. of M/2 KJ solution was diluted to 250 cc. with conductivity water. To this solution in a jena flask 3.5 cc. of M/2 $AgNO_3$ solution was added drop by drop with vigorous stirring after each addition. The suspension $AgJ.J' + K^+ + KNO_3$ is greenish and opalescent and keeps stable for a considerable length of time. This suspension was taken in the long narrow tubes without dialysing out the KNO_3 formed.

Diameter of the tube = 5 m.m.
Volume of each electrolyte solution = 1 cc.
Volume of sol = 5 cc.

No.	AgJ.J′ sol	$AgNO_3$	KJ	$BaCl_2$	K_2SO_4	Results
1	AgJ.J′ sol	M/32	M/2	M/100	M/4	No precipitation. The sol becomes turbid
	AgJ.J′ sol	M/16	—	—	—	
	AgJ.J′ sol	M/8	—	—	—	
2.a	AgJ.J′ sol	M/4	—	M/20	—	Banded coagulation
2.b	AgJ.J′ sol	M/2	—	M/10	—	
2.c	AgJ.J′ sol	—	—	M/5	—	
3	AgJ.J′ sol	Saturated solution of KJ				Dissolution

Table 4

Coagulation of negative AgBr′ sol.

5 cc. of M/2 KBr solution was diluted to 250 cc with conductivity water. To this solution in a jena flask 3.5 cc. of M/2 $AgNO_3$ solution was added drop by drop, with vigorous stirring after each addition. The suspension $AgBr \cdot Br' + K^+ + KNO_3$ is bluish and opalescent and keeps stable for a considerable length of time. The suspension was taken in tubes without removing the KNO_3 formed.

The experiments were carried out under identical conditions as given in Table 3 above.

No.	AgBr · Br′ sol	$AgNO_3$	Results
1	AgBr · Br′ sol	M/32	No precipitation. The sol becomes turbid
2	AgBr · Br′ sol	M/8	Fractional precipitation
3	—	M/4	Banded coagulation
	—	M/2	Banded coagulation

(2) When the electrolyte concentrations of KJ or KBr solutions and $AgNO_3$ solutions are equivalent the suspensions thus obtained do not give banded coagulations but settle down rapidly by the addition of different electrolyte solution of varying concentrations.

The explanation for the negative results recorded in the above paragraph is self-evident as the suspensions in these cases, where the reacting solutions are in equivalent concentrations, cannot form colloidal solutions. Because for the formation of the colloidal solutions one of the reacting solutions must be in excess. So it can be said definitely that to obtain discontinuous or banded precipitation, colloids are necessary as one of the reactants.

It will be opportune to note here the observations of *Brodersen* (2) and *Ghosh* (6) which support the contention of the author that the precipitate formed by the reacting electrolyte solutions must be in a colloidal state for the formation of banded coagulation or rhythmic structures.

Brodersen made ultramicroscopic examinations of the precipitate formed between the two glass surfaces during the course of its formation. He found that the precipitate at one stage was fine enough to show distinct *Brown*ian movement. *Ghosh* (loc. cit.) has repeated the experiments of *Brodersen* with a large number of precipitates and found that in every case *the precipitate at the early stages of its formation appears as tiny particles which show very marked Brownian movements.*

That the *Brown*ian movement is a property of colloids, needs no comment. Both the workers have reported rhythmic structures in these cases.

Conclusions

The experimental evidence, given by the author in these publications, justifies the advancement of the theory which claims to explain the formations of rhythmic structures described by various workers.

On the authority of the theories proposed by *Wi. Ostwald*, *Bradford*, *Wo. Ostwald* and others. the *Liesegang* rings are nothing but a diffusion phenomenon. According to their experiments the diffusion, of a dilute inner electrolyte towards the outer more concentrated reacting electrolyte in the presence or absence of jellies, is the important feature of the periodic precipitation.

In what way the diffusion is affected by the presence of the impurities which are of much importance in the formation of rhythmic structures in gelatin and other jellies (cf. *Holmes*, *Liesegang*, loc. cit.) or how the diffusion helps to give different colours to the bands (cf. *Holmes*. loc. cit.) is not clear from the theories so far put forward.

Moreover, none of the theories adequately explains why Ag_2CrO_4 forms bands in a gelatine jelly but not in one of agar or why the reverse is the case with $PbCrO_4$ (cf. *Hatschek* (8)].

The theories are not of much help in throwing any light in their own way on the results arrived at by the author on the rings observed in the experiments recorded in (7) as well as on the discontinuous or banded coagulation observed when dilute hydrophobic sols such as those of $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, As_2S_3, Sb_2S_3, AgJ and AgBr are flocculated with the right concentration of coagulator solutions which fall short of flocculation values.

It is pertinent to mention here that number of experiments were carried out by the author and only those experiments are recorded in these publications, wherein reproduceable results are obtained.

None of the theories so far published, has considered the structure or other specific characteristics of jellies when the diffusion of the reacting electrolytes is allowed to take place in their presence. On the basis of the coagulation theory outlined by the author (7c) the only possible part played by the jellies is governed by their lyophilic structure, protective action and mesh structures.

The photographic reprints for (7a, b, c) can bear testimony that the periodic or regular layers of bands, observed therein, *in the absence of jellies* can match well with the periodic precipitation experiments carried out *in the presence of jellies* by other workers.

The banded coagulation of dilute sols points out that the periodic structures observed in the coaguation of the peptized solvated precipitates (7) are due to the semilyophilic structure of the reactant media.

As the jellies are well known for their protective and solvating action on hydrophobic sols and moreover any growing precipitate has to pass through a colloidal solution under right conditions, (cf. *v. Weimarn*) so the numerous observations of other workers fall in line with the author's

idea of the phenomenon, i. e., the banded coagulation or the highly concentrated or dilute sols is the cause of the periodic precipitation of the *Liesegang* phenomenon.

The importance of impurities in or added to the jellies as well as the particular affinity of certain jellies to give good ring formation for a particular set of reacting electrolytes can only be explained by the coagulation theory as outlined by the author. Because to obtain a colloid out of the growing precipitate caused by the reaction of the diffusion electrolytes the jelly must exert a right kind of protective action. For this, the jelly must possess a lyophilic structure, which is suitable to impart its properties to a particular hydrophobic colloid (cf. the idea of gold numbers of *Zsigmondy*). The added impurity or salt retards or accelerates the nature of the jelly and thus makes it self-efficient to protect the hydrophobic sols and make necessary changes in the hydrospheres.

The colloids which are to give ring or periodic formations must not be hydrophobic or hydrophilic, but of such structures, which are midway between these two.

Thus the *Liesegang* phenomenon amounts to a problem of periodic coagulation, that is, separation of solvated hydrophobic colloids and as such is a particular aspect of the more general phenomenon of discontinuous or banded precipitation or separation of a solid phase of difficultly soluble substances. The solvated nature of the media as well as the capillary space as the seat of the reactions, influences the discontinuous precipitation to change into periodic or regular layers, i. e. the formations of *Liesegang* rings.

It is well known that in the coagulation of sols, not only the electric charges on the particles but also the thickness of the lyospheres are important factors. The neutralisation of the charges and the dissolvation process are to be taken into consideration. If it is agreed that the *Liesegang* phenomenon is a particular aspect of the more general phenomenon of periodic or banded coagulation, then the *Liesegang* rings or the precise band formation must be due to the calculated play between the neutralization of the particles and the exertion of the solvated layers or the lyosphere to protect these particles from being completely neutralized. The right concentration of the lyophilic colloids or jellies, wherein the colloid is being formed (when two electrolytes forming a precipitate are allowed to diffuse), exert a suitable protective action and allow sufficient time for the formation of a band or the agglomeration of the particles before the entering or coagulating electrolyte proceeds further. Thus it can be safely concluded that the formation or *Liesegang* rings is an outcome of the protective action of the lyosphere and the electrolyte coagulation, that is the periodic coagulation of the semi-solvated sols or of the growing precipitate, by the same diffusing electrolyte.

If the above generalization is correct, then it must be apt to explain the periodic dissolution as well as the periodic precipitation of the reacting gases.

The dissolution of molecular solutions, if destructed properly, leads to the formation of colloids and the condensation of gases or vapors can form aerosols under suitable conditions. Periodic coagulation is possible if any colloid system is coagulated or dissolved by coagulator agents such as electrolytes, thermal energy, sols of opposite charges, radiant energy as well as dissolution agents of necessary concentrations. The interplay of the protective action of the lyosphere, or aerosphere and the slow coagulation must give periodic precipitations or dissolutions.

The number of experiments carried out suggest the following history for the conversion of colloid systems into coagula. The sol before growing into a precipitate must pass through fractional, slow, banded, periodic coagulation, gelation, rapid coagulation and coagulum. At different stages of coagulation if R is assumed as the radius of the sphere of action and r as the radius of particles of equal size, then in the case of rapid coagulation where the concentration of the coagulator is higher, R should be less than $2r$ for agglomeration to take place.

If R is greater than $2r$ the sol is somewhat stable and for a particular concentration of the coagulator, R may be equal to $2r$ thus converting the primary particles into doublets or clusters.

But as any particular sol cannot have particles of uniform size there existy all the stages of coagulation, rapid, slow and periodic depending upon the particular concentration of the coagulator and unequal sphere of action due to different sizes of particles.

At some stages of coagulation, the released dispersion medium should get adsorbed by some colloidal particles giving protection to them and thereby helping the formation of precise rhythmic formations. This picture

of the process of coagulation thus covers the findings of the various workers in this field.

The formation of the *Liesegang* rings should, therefore, be a special case of periodic coagulation when the semi-solvated colloid is coagulated with slow addition of electrolyte and it can be said that the ring formation is a step-wise process in the precipitation of two solutions which form a precipitate.

Summary

1. Sols of $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, As_2S_3, Sb_2S_3, AgJ.J′, AgBr.Br′ AgJ.Ag′ and AgBr.Ag′ were coagulated by the slow addition of coagulator solutions.

2. Banded coagulations of the sols were observed for definite concentrations of the coagulator solutions, which approach the flocculation value for the particular sol and it can be said that it is a step-wise process in the precipitation of the two solutions, which form a precipitate.

3. The experiments support the author's explanation of the *Liesegang* phenomenon (cf. 7c).

4. If regarded from this point of view, the experiments of the various workers indicate that the *Liesegang* phenomenon cannot but be an outcome of the protective action of the lyosphere and electrolyte coagulation.

Zusammenfassung

1. Sole von $Fe(OH)_3$, $Cr(OH)_3$, As_2S_3, Sb_2S_3, AgI.I′, AgBr.Br′, AgI.Ag′ und AgBr.Ag′ wurden durch langsames Hinzufügen von Koagulatorlösungen ausgefällt.

2. Gebänderte Koagulation zeigte sich für bestimmte Konzentrationen der Koagulatorlösungen, die dem Flockungswert für das betreffende Sol nahe kamen. Es kann gesagt werden, daß es sich um stufenweise Fällung von zwei Lösungen, die das Präzipitat bilden, handelt.

3. Die Experimente unterstützen des Autors Erklärung für das *Liesegang*-Phänomen (siehe 7c).

4. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, zeigen die Experimente der verschiedenen Bearbeiter, daß das *Liesegang*-Phänomen nur eine Folge der Schutzwirkung von Lyosphäre und elektrolytischer Koagulation sein kann.

References

1) *Bradford*, Biochem. J. **10**, 169 (1916).
2) *Brodersen*, Kolloid-Z. **35**, 21 (1924).
3) *Buzágh*, Kolloid-Z. **51**, 105 (1930).
4) *Dhar* and *Mitra*, Nature **129**, 761 (1932).
5) *Dreaper*, J. Soc. Chem. Ind. **32**, 678 (1913).
6) *Ghosh*, J. Indian Chem. Soc. **7**, 509 (1930).
7) a) *Gore*, Kolloid-Z. **76**, 193 (1936); b) Kolloid-Z. **76**, 330 (1936); c) Kolloid-Z. **82**, 79 (1938); d) Kolloid-Z. **82**, 203 (1938).
8) *Hatschek*, Kolloid-Z. **38**, 151 (1926).
9) *Holmes*, J. Amer. Chem. Soc. **40**, 1187 (1918).
10) *Kruyt*, 'Colloids' 2nd Edn. p. 124 (London 1930).
11) *Liesegang*, Z. phys. Chem. **88**, 1 (1914).
12) *Lloyd* and *Moravek*, J. Phys. Chem. **35**, 1512 (1931).
13) *Lottermoser*, J. Prakt. Chem. **68**, 341 (1903; J. Prakt. Chem. **72**, 39 (1905); J. Prakt. Chem. **73**, 374 (1906).
14) *Michalev*, J. Phys. Chem. U.S.S.R. **5**, 820 (1934).
15) *Morse*, J. Phys. Chem. **34**, 1554 (1930).
16) *Morse* and *Pearce*, Z. phys. Chem. **45**, 589 (1903).
17) *Ostwald, Wi.*, Z. phys. Chem. **27**, 265 (1897); Lehrb. d. allgem. Chem. 2nd Edn **2**, 778 (Leipzig 1911).
18) *Ostwald, Wo.*, Kolloid-Z., **36**, 380 (1925); Kolloid-Z. **40**, 144 (1926).
19) *Quincke*, Ann. Physik. **9**, 987 (1902).
20) *v. Weimarn*, Kolloid-Z. **11**, 41 (1912).

From the Department of Chemistry, University of Allahabad, Allahabad (India)

Liesegang Rings - Part I

Revert System of Liesegang Rings

By Prem Behari Mathur and Satyeshwar Ghosh

With 5 figures and 2 tables

(Received October 13, 1957)

It is generally observed that the *Liesegang* rings are more closely packed at the contact of the two interacting solutions producing the precipitates, and the distances between the rings gradually increase (1) with increasing distance. *Ghosh* and *Varma* (2) have shown that the distance between the two successive rings is greatly determined by the solubility of the precipitating materials. Some of the these ring systems have, however, been reported in literature which are of *'revert'* type, that is the distances between the rings go on decreasing with the increasing distance from the place of contact. The various theories for explaining the formation of the *Liesegang* rings cannot successfully explain such revert type of periodic precipitations.

In this paper we are reporting the revert type of rings in the case of the periodic precipitations of the silver chromate in gelatin-agar mixture under special environmental conditions. We have also obtained *Liesegang* rings for ferrous, cobalt, nickel, copper, and silver and uranium ferricyanides in gelatin gel and find them to be of revert type.

Liesegang Rings of Silver Chromate in Agar-Gelatin Gel: Silver chromate does not produce *Liesegang* rings in agar medium but

a small amount of gelatin mixed with agar produces hazy and indistinct rings of scattered black particles, but very distinct and sharply defined rings of red coloured precipitates of the silver chromate can be obtained when dilute nitric acid is also introduced in the system along with silver nitrate. In the absence of gelatin no *Liesegang* rings of silver chromate appear in agar gel in the presence of nitric acid. In other words both the gelatin and nitric acid are essential for the appearance of silver chromate rings in agar gel. In these systems, however, the sharpness of the rings is found to depend more upon the acid concentration rather than that of gelatin. The nature of the system of rings is found to vary with the acid concentration. At a particular concentration the rings are less packed at the contact of the interacting solutions showing revert nature. These are described in the following experiments.

Table 1

Concentrations of HNO_3 diffuse with 5% $AgNO_3$	Remarks	Plate
Between N and 0.02 N	Diffusing acid completely dissolves silver chromate precipitates giving no ring system.	
Between 0.2 N and 0.125 N	Very fine rings of orange colour with no void spaces in between them.	
Between 0.125 N and 0.077 N	Alternate broad bands of orange and brown colour showing revert nature	
At 0.0714 N	A peculiar type of system so far not reported in literature is obtained. First the alternate bands of orange and brown colour appear without any void spaces, and the distances between the bands decrease with increasing distance showing revert nature. Subsequently in the lower region of the test tube there appear precipitate rings followed by void spaces; the distances between rings now increase with increasing distance. This system is sensitive to temperature variation; with increasing temperature more dilute nitric acid produces this result.	1 (Test tube 1)
Between 0.067 and 0.18 N	Precipitate rings interspaced by void spaces. The rings are similar to those ordinarily obtained with silver chromate in gelatin gel.	1 (Test tubes 2 + 3)
Between 0.018 N and 0.01 N	Hazy and indistinct rings of scattered black particles.	

Experimental

A gel of 1% agar and 1% gelatin containing 0.01 M potassium chromate is prepared and set in a series of testtubes. Through the set gels in the test tubes mixtures of 5% silver nitrate and 0.2 N, 0.066 N, 0.04 N, 0.028 N, 0.022 N, 0.018 N and 0.01 N concentrations of nitric acid solutions are diffused. In another ten test tubes containing the gel, mixtures of 5% silver nitrate with dilute nitric acid and ranging from N to 0.0714 N are made to diffuse. All test tubes are corked and left undisturbed for a fortnight.

It is seen that very dilute nitric acid peptizes silver chromate to colloidal state and as its concentration is increased the precipitates start dissolving. The observations are reported in Table 1.

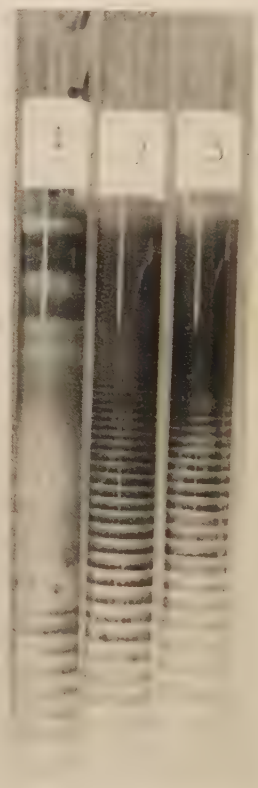


Fig. 1. Vide text

Liesegang Rings of Ferricyanides in Gelatin Gel: *Hook* (3) observed that zinc, nickel and cobalt ferrocyanides give revert types of *Liesegang* ring systems in gelatin gel. We have been able to obtain such systems of ferrous, cobalt, nickel, copper, silver and uranium ferricyanides in gelatin gel. These ferricyanide rings are obtained by diffusing 2.5 and 5% solutions of ferrous ammonium sulphate, cobalt nitrate, copper chloride, nickel chloride, silver nitrate and uranyl nitrate salts through 5% gelatin gel impregnated with 0.01 M potassium ferricyanide and set in test tubes of uniform bore of 3/8″ and 8″ length. The experiment was carried out below 65° F. Almost in each case broad bands of varying shades were seen. The observations are recorded in the following Table 2.

Table 2

Liesegang Ring System	Remarks	Plate No.
Ferrous ferricyanide	Beautiful blue coloured band systems of revert type. The upper and lower portions of each band are of dark and light blue shades respectively.	
Nickel ferricyanide	Faint greenish yellow colour bands of revert type, with no void spaces.	2
Cobalt ferricyanide	Violet colour band system of revert type. Within the banded structure there are very fine rings which are observable with naked eye.	3
Copper ferricyanide	Copper brown colour band system of revert type having no void spaces in between the bands.	4
Uranium ferricyanide	Reddish brown colour broad band system of revert nature without any void spaces.	
Silver ferricyanide	Few indistinct bands of blue and brown colour are seen at the beginning but in the lower region of the test tube, nearly after four centimeters from diffusion level, fine rings of closely packed precipitate with very thin void spaces are obtained. These fine rings are of very beautiful blue, white and orange shades. Whole system of silver ferricyanide viz. banded as well as ring portions are of revert type. This system is altogether different from the rest in size and shape.	5

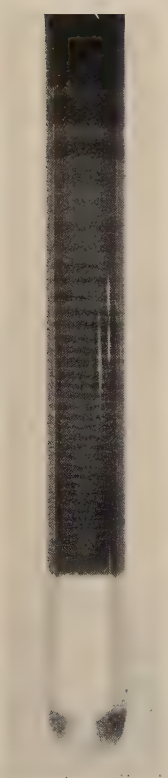


Fig. 2.
Vide text

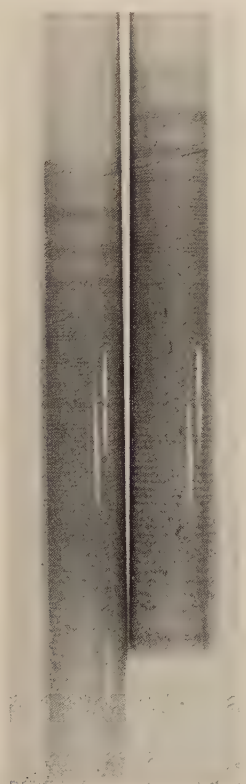


Fig. 3.
Vide text

Fig. 4. Vide text

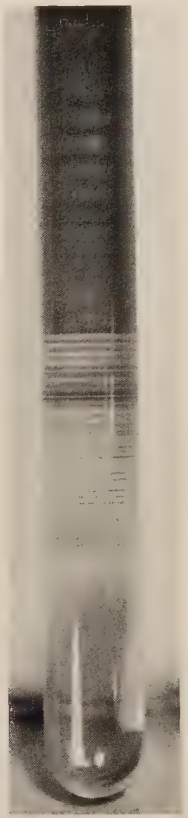


Fig. 5. Vide text

Conclusion

The results on the formation of *Liesegang* rings of silver chromate by diffusing the mixtures of silver nitrate and nitric acid in a gel medium impregnated with potassium chromate shows the remarkable change in character of the ring system with the amount of diffusing hydrogen ion in the gel. It is well known that the mobility of hydrogen ion is about five times that of silver ions and hence we may expect that at higher concentrations of acid, that is, over 1/5 of the concentration of diffusing silver ions, the precipitated silver chromate will either dissolve or form a dilute, colloidal solution. We have noted that in different concentrations of nitric acid solution, an orange colour sol of silver chromate is produced in gelatin-agar mixture. This shows that when 5% of silver nitrate along with 0.0714 N nitric acid diffuses in a gelatin agar gel impregnated with 0.01 M potassium chromate, the diffusing hydrogen ions along with silver ions produces some stable silver chromate colloid; so that alternate bands formed are of colloidal and precipitated

silver chromate respectively [cf. *Dhar* and *Chatterji* (4), for mercuric iodide system of *Liesegang* rings]. The distances between the bands decrease with increasing distance because of the decreasing concentration of hydrogen ions with increasing distance. At larger distances the effect of hydrogen ion concentration is less felt, so that ordinary type of *Liesegang* rings are produced. Thus it has been possible to produce the various systems of *Liesegang* rings known in literature with silver chromate by diffusing a mixture of silver nitrate and nitric acid.

The ferricyanide systems described here also yield revert type of *Liesegang* rings where there is the appearance of bands without any void spaces near the contact of the two interacting solutions. These bands of different shades are wider in the beginning and finally having a tendency to change into a very fine system of rings. We have noted that the ferricyanides of copper, iron, nickel and silver are peptized by the different metal cations in excess and this is more remarkable for copper, iron, nickel and uranium ferricyanides and the revert types of band systems are more prominent in these systems.

We are, therefore, led to the conclusion that if the diffusing electrolyte has high peptizing capacity or can dissolve the precipitates separating out in the form of *Liesegang* rings, the decrease in concentration along the diffusion path will lead to the revert system of rings. This conclusion is also supported by the experiments of *Packter* (5) who obtained the revert type of rings of silver chromate sol peptized by acetic acid in gelatin gel, by diffusing a solution of ammonia. Undoubtedly this is due to the dissolving action of ammonia on silver chromate.

Further work on the formation of *Liesegang* rings will be reported in subsequent papers.

Summary

The conditions for the formation of revert type of *Liesegang* rings have been studied here. Various systems of rhythmic precipitations of silver chromate are produced in a mixtures of agar and gelatin gels under different environmental conditions. Ring systems of silver, copper and other ferricyanides have also been studied in gelatin gel. The observations show that the cause of the revert systems of *Liesegang* rings is the high peptizability of the precipitating matter in the media containing gel and the unreacted ions.

Zusammenfassung

Die Bedingungen der Bildung des „umgekehrten" Types von *Liesegang*-Ringen wurden untersucht. Verschiedene Systeme rhythmischer Fällung von Silberchromat wurden in einer Mischung von Agar und Gelatinegelen unter verschiedenen Umgebungsbedingungen erzeugt. Ringsysteme von Kupfer, Silber und anderen Ferricyaniden in Gelatine wurden untersucht. Die Beobachtungen zeigen, daß die Ursache für die „umgekehrten" *Liesegang*-Ringe in der hohen Peptisierbarkeit der Füllsubstanz im gelhaltigen Medium und den noch nicht reagierten Ionen liegt.

References

1) *Stern, K. H.*, Chem. Rev. **54**, 81 (1954).
2) *Varma, K. K.* and *S. Ghosh*, Kolloid-Z. **133**, 32 (1953).
3) *Hook, V.*, J. Phys. Chem. **41**, 593 (1937).
4) *Dhar, N. R.* and *A. C. Chatterij*, J. Phys. Chem. **28**, 41 (1924); Kolloid-Z. **37**, 2 (1925).
5) *Packter, A.*, Kolloid-Z. **142**, 109 (1955).

Wissenschaftliche Kurzberichte

Kurz-Mitteilungen sichern rasch ***die Priorität****. Die Verantwortung für den Inhalt trägt der Autor. Erscheinungstermin ca. innerhalb 2–6 Wochen nach Einreichung. Umfang der* ***deutlich*** *(Formeln!) geschriebenen Manuskripte bis zu 2 Maschinenseiten, Abbildungen vermeiden. Sonst klischierfähige Zeichnungen mit Beschriftung in weichem Blei. Sonderdruckfreiexemplare wie bei Originalarbeiten. Manuskripte an: Prof.* **F. H. Müller,** *Marburg/L., Calvinstraße 14.*

Herausgeber und Verlag

Critique sur la Démonstration de Fowler - Guggenheim du Théorème d'Adsorption de Gibbs

Par Leendert de Witte (Laguna Beach, Calif.)

(Reçu p. p. le 12 juillet 1958)

Dans une note récente (1) il a été montré que deux des démonstrations les plus généralement citées du théorème d'adsorption de *Gibbs* sont incorrectes:

La démonstration donnée par *Gouy* et par *Milner*, basée sur des relations de pression osmotique, égale deux differentielles particulières du second ordre tout en ignorant toutes les autres quantités du second ordre; La seconde démonstration indépendante, donnée par *Guggenheim*, omet certains termes dans la description des variations de l'énergie pour des trajets alternatifs dans un „Gedankenexperiment" idéalisé. Si on ajoute ces termes, on trouve une simple identité.

Le but de la présente communication est de montrer qu'encore une autre des soi-disantes démonstrations

indépendantes du théorème d'adsorption de *Gibbs* est inacceptable. La démonstration en question est celle presentée par *Fowler* et *Guggenheim* (2) dans leur livre „Statistical Thermodynamics". Cette démonstration se base sur les propriétés de la „grande partition fonction". Cette dernière fonction est une expression statistique pour les propriétés d'équilibre d'un ensemble obtenue par intégration dans tout l'espace de phases accessible. *Gibbs* appelle la famille d'ensembles considérée de cette façon un „grand ensemble distribué canoniquement en phase", d'où vient le nom „grand partition function".

Afin d'analyser la démonstration de *Fowler-Guggenheim*, il nous faut tracer un nombre de relations entre la „grande partition fonction" et plusieurs autres quantités thermodynamiques.

D'abord, la „grande partition fonction" peut être exprimée par:

$$\Xi = e^{\sum \frac{Xx}{kT}}$$

ou

$$\sum Xx = kT \ln \Xi \qquad [1]$$

où les x sont des paramètres géométriques comme un volume ou une surface et les X sont les facteurs d'intensité correspondants.

L'énergie d'un système quelconque est exprimée par:

$$E = TS - \sum Xx + \sum_A m_A \mu_A \,. \qquad [2]$$

Où $\mu_A = kT \ln \lambda_A$ (λ_A étant „l'activité absolue"), T = température absolue et S = entropie.

La relation de *Gibbs-Duhem* pour le système considéré pourrait être écrite sous la forme:

$$SdT - \sum x\,dX + \sum_A m_A\,d\mu_A = 0 \qquad [3]$$

de telle sorte que pour un système à un seul paramètre nous avons:

$$d(xX) = SdT + X\,dx + \sum_A m_A\,d\mu_A$$

d'où

$$\frac{\partial (Xx)}{\partial \mu_A} = m_A$$

ou

$$m_A = \lambda_A \frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_A} \,. \qquad [4]$$

La démonstration de l'équation d'adsorption de *Gibbs*, continue alors comme suit:

Si nous choisissons comme paramètre géométrique la surface, A, et comme facteur d'intensité correspondant, la pression d'étendre (spreading pressure), φ, – laquelle est définie par $\varphi = \gamma_0 - \gamma$, où γ_0 est la tension superficielle du dissolvant pur – nous avons, par (1):

$$\varphi_A = kT \ln \Xi \qquad [5]$$

En appliquant (4) à la couche superficielle, de sorte que $m_A = m_A^s$ et éliminant Ξ entre (4) et (5) nous obtenons:

$$\Gamma_A = \frac{m_A}{A} = \frac{\lambda_A}{A} \frac{\partial}{\partial \lambda_A} \left(\frac{\varphi_A}{kT} \right)$$

$$= \frac{1}{kT} \frac{\partial \varphi}{\partial \ln \lambda_A} = \frac{\partial \varphi}{\partial \mu_A} \,. \qquad [6]$$

La relation (6) est équivalente à l'équation d'adsorption de *Gibbs* donnée comme:

$$d\varphi = \Gamma_A\,d\mu_A + \Gamma_B\,d\mu_B + \cdots, \qquad [7]$$
$$(T = \text{constante})$$

Dans la dérivation ci-dessus par *Fowler* et *Guggenheim* on emploie une relation du type *Gibbs-Duhem*, dans laquelle le terme $-Vdp$ a été remplacé par $Ad\gamma$. Une telle relation, pourtant, est identique à la relation d'adsorption de *Gibbs*, alors que la relation (3) est encore plus générale que le théorème d'adsorption de *Gibbs*. La supposition de la validité de telles relations réduit la logique de la déduction à une pétition de principe, si bien que la démonstration entière doite être refusée.

Parmi les démonstrations indépendantes restantes du théorème d'adsorption de *Gibbs*, la plus ancienne est probablement celle donnée par *Warburg* (4). La méthode de *Warburg* fut présentée plus tard sous forme plus concise par *Dubrisay* (5). Des variantes de la démonstration de *Warburg-Dubrisay* ont été données par *Champion* et *Davy* (6) et par *Epstein* (7).

Toutes ces démonstrations ont en commun l'emploi de la relation fondamentale énoncée par *Gibbs* (8):

$$dE = TdS - pdV + \mu_1 dm_1 + \cdots \mu_i dm_i + \gamma\,dA \quad [8]$$

et la supposition que [8] est une expression correcte de differentielle exacte (ou differentielle totale). Au delà de ce point de départ les démonstrations ne diffèrent de la démonstration originale de Gibbs, que par le degré de sophistication des manipulations mathématiques.

Références

1) *de Witte, Leendert*, Kolloid-Z. **157**, 57 (1958).
2) *Fowler, R. H.* and *E. A. Guggenheim*, Statistical Thermodynamics, 3rd. impression p. 444 (London 1952).
3) See *Fowler* and *Guggenheim*, Op. Cit. p. 231.
4) *Warburg, E.*, Ann. Phys. Chem. **41**, no. 9, 1–17 (1890).
5) *Dubrisay, René*, „Phénomènes Colloïdaux", p. 16 (Paris 1946).
6) *Champion, F. C.* and *N. Davy*, Properties of Matter, pp. 170–173 (London 1946).
7) *Epstein, Paul S.*, Textbook of Thermodynamics, pp. 222–223 (New York 1937).
8) *Gibbs, J. Willard*, The Collected Work of Josiah Willard Gibbs, Vol. I, 219ff (London 1928).

Aus der Vereinigte Glanzstoff-Fabriken AG., Forschung V, Oberbruch/Aachen

Viskositätsanomalien bei Zelluloselösungen

Von Richard Bartunek

(Eingegangen am 19. Juli 1958)

In einer Veröffentlichung hatten *Th. Kleinert* und *V. Mössmer* (1) darauf hingewiesen, daß keine genaue Relation zwischen den Viskositätsmeßwerten an 1%igen Lösungen von Holzzellstoffen in Kupferoxydammoniak und den nach der *Staudinger*schen Formel aus niedrigstkonzentrierten Kupferoxydammoniak-Zelluloselösungen errechneten DP-Werten besteht, wobei die Verfasser den Einfluß der Polydispersität der Holzzellstoffe auf die Km-Konstante für Zellulose-Cuoxam-Lösungen als Ursache anführten. Bei eigenen Untersuchungen an Kupferäthylendiamin-Lösungen von Zellulosen zwischen DP 1800 und 300 (2) ergab sich

eine Relation zwischen der Steilheit der (η_{sp}/c gegen c)-Kurven im Bereich der spezifischen Viskositäten von 2 und 1 und der Filtrierqualität der Zellstoffe im Viskoseverfahren und weiterhin die Beobachtung, daß die Viskosität der *Cuen*-Lösungen mit der spezifischen Viskosität $\simeq 1$, hergestellt durch Verdünnen der Lösungen von der spezifischen Viskosität $\simeq 2$, deutlich niedriger liegen als die durch direkte Einwaage aus den gleichen Zellulosemustern hergestellten *Cuen*-Lösungen von der spezifischen Viskosität $\simeq 1$. Bei Lösungen in *EWNN* (*E*isen-*W*einsäure-*N*atrium-Komplex nach *Jayme* und *Bergmann* (3), bei welchen die Sauerstoffempfindlichkeit noch mehr vernachlässigt werden kann) ergab sich der gleiche deutliche „viskosimetrische Verdünnungseffekt", bei Zellulosenitrat-Lösungen wesentlich schwächer, fast innerhalb der Fehlergrenzen, bei Zellulosexanthogenat-Lösungen bleibt er nach bisherigen Versuchen aus. – Dieser Verdünnungseffekt wurde so gedeutet, daß bei der größeren inneren Reibung beim Lösen der Zellulose der höher konzentrierten Lösung die Aufteilung der nativen Faserstruktur tiefer greift, weniger starre filare Gebilde in der Lösung zurückbleiben und diese bessere Dispergierung sich beim Verdünnen auf die gleiche Konzentration wie die der Direkteinwaage-Lösung als Viskositätsabfall dieser gegenüber bemerkbar macht.

Bei der Prüfung der Frage, wie sich Zellulosen mit zerstörter nativer „Grobstruktur", also z. B. Hydratzellulosen in Form von technisch erzeugten Fasern und in Form wassergequollener Fällungen (aus ihren *Cuen*- oder Xanthogenat-Lösungen) viskosimetrisch verhalten, zeigte sich, daß bei den wasserfeucht gehaltenen Fällungs-Hydratzellulosen die spezifische Viskosität der *Cuen*-Lösungen der Fällungsprodukte stark erniedrigt wird, mitunter sogar nur ein Bruchteil der Werte beträgt, welche beim direkten Lösen der gleichen Cellulosemuster in nativem Zustand zu gleicher Konzentration erhalten werden. Während erwartungsgemäß die Hydratzellulose, aus *Cuen*-Lösungen gefällt, eine nur mäßige Senkung der Grenzviskosität in erneuter *Cuen*-Lösung anzeigt – nach unserer Ansicht infolge Zerstörung gröberer nativer Strukturen –, läßt die Hydratzellulose, aus Xanthogenat-Lösungen gefällt, eine tiefgreifende Auflösung selbst feinerer Strukturen erkennen, da die Grenzviskositätswerte der Cuen-Lösungen auf einen – vom Ausgangs-DP des Zellstoffs weitgehend unabhängigen – Wert von 1–2 ($\sim$ DP 130–250) absinken.

Viskosiert man z. B. 0.12 g eines hochpolymeren Lintersstoffes (DP-Cuen und DP-Xanthat $\simeq$ 1850) nach dem Einstufen-Verfahren durch Aufschlagen in 46,5 ml 0,7%iger Glukoselösung (als O_2-Fänger), Zusatz von 75 ml 22,5%iger Natronlauge, 0,2 ml sulfoniertem Rizinusöl (als CS_2-Emulgator) und 3,7 ml Schwefelkohlenstoff 6 Std. bei 20°C am Wälzrand und läßt die Xanthatlösung 24 Std. (bis etwa zum Viskositätsminimum) bei 20°C stehen, so beträgt ihre spezifische Viskosität etwa 1,30, der η_{sp}/c-Wert also 13,75.

Durch vorsichtigen Zusatz von 10%iger Salzsäure (Kühlung, Abzug) wird die Xanthatlösung neutralisiert und leicht angesäuert, die ausgefällte Hydratzellulose durch Zentrifugieren und Dekantieren ausgewaschen und mit möglichst wenig Wasser in ein 100 ml Polyäthylenfläschchen überführt. Nach Auffüllen mit Wasser zu 50 ml werden 50 ml Cuen-Lösung (1 mol *Cuen*) zugesetzt und nach dem alsbaldigen Lösen unter Verdrängen der Luft und Zugabe von Kupferstückchen die Viskosität im *Schott-Doering*-Auslauf-Viskosimeter (100 mm-Kapillarlänge, 0,5 mm Kapillarweite, 65 sec Auslaufzeit des Lösungsmittels) bestimmt. Die spezifische Viskosität lag bei 0,133, der η_{sp}/c-Wert bei 1,108, woraus sich eine Grenzviskosität von 1,075 und ein DP-Wert von 140 errechnet, falls die Umrechnungsformeln hier noch gültig wären.

Bei direkter Einwaage von 0,12 g des gleichen Lintersstoffes in nativem Zustand mit 50 ml Wasser und 50 ml Cuen-Lösung (1 mol Cu) ergibt sich eine Lösung mit der spezifischen Viskosität von 2,80, einem η_{sp}/c-Wert von 23,3, eine Grenzviskosität von 14,16 und ein DP-Wert von 1850. Die spezifische Viskosität ist also um 95%, die Grenzviskosität und der DP-Wert um 92% erniedrigt worden, trotz Vermeidens eines oxydativen, hydrolytischen oder mechanischen Abbaues, nur durch Umfällen über das Xanthogenat.

Da uns aber bekannt ist, daß wasserfeucht gehaltene Hydratzellulose, hergestellt durch Ausfällen technischer, also hochkonzentrierter und hochviskoser Viskoselösungen mit Schwefelsäure, nach der DP-Xanthat-Methode etwa den gleichen DP-Wert aufweist wie die Zellulose der noch nicht xanthogenierten Alkalizellulose, untersuchten wir den Zusammenhang zwischen der Zellulosekonzentration und Viskosität der Zelluloselösungen und dem „viskosimetrischen Umfällungseffekt" und glauben nach den Ergebnissen eine Möglichkeit zur Kennzeichnung des „Auflösungsgrades" von Zellulose zu erkennen.

Darüber hinaus aber wird durch diese Beobachtungen die Frage neu aufgeworfen, ob die Viskosität von Zelluloselösungen wirklich nur von der Kettenlänge der Makromoleküle abhängt und ob nicht ein – wenn auch stark gelockertes – Erhaltenbleiben von seitlichen Bindungen zwischen den filaren Bauelementen der Zellulose – wie es durch die Beobachtungen von *Dolmetsch* (4) wahrscheinlich geworden ist – die von *Staudinger* ursprünglich geforderte Starrheit der Makromoleküle selbst in verdünntesten Lösungen verursacht.

Der Abfall der Viskosität ohne oxydative, hydrolytische oder mechanische Einwirkung, lediglich durch Umfällen und Wiederlösen der makromolekularen Substanz, könnte dann darauf beruhen, daß die bis dahin durch Bündelung mehr oder weniger starr erhaltenen Makromolekülketten durch das Wiederauflösen der wasserfeucht gehaltenen Hydratzellulose ihren seitlichen Zusammenhalt mehr oder weniger vollständig verlieren und sich nun nach den Forderungen von *Kuhn* (5) verknäueln, so daß die innere Reibung in der Lösung auf einen Bruchteil zurückgeht. Daß der viskosimetrische Umfällungseffekt bei Hydratzellulose aus stark verdünnten Xanthatlösungen besonders groß ist, dürfte mit dem Charakter der Xanthogenierung als tief greifende Schichtgitter-Reaktion (6) zusammenhängen.

Bei *Cuen*-Lösungen von nativer Zellulose und Wiederauflösen der gefällten Hydratzellulose in *Cuen*-Lösung scheint – wie bereits angedeutet – der Verlust seitlicher Bindungen nicht so tiefgreifend zu sein. Löst man nämlich vom gleichen hochpolymeren Lintersstoff 0,12 g in 100 ml *Cuen*-Lösung (zu η_{sp} 2,80), fällt die Zellulose mit Salzsäure vorsichtig aus und löst den Niederschlag nach Abschleudern wieder zu 100 ml *Cuen*-Lösung, so geht die spezifische Viskosität nur auf 1,14 zurück, was einem η_{sp}/c-Wert von 9,5 entspricht. Und nun wurde die bemerkenswerte Feststellung gemacht, daß beim Lösen der Hydratzellulose-Niederschläge aus 2, 3, 4 gleichartigen Ansätzen von je 0,12 g Linters in 100 ml *Cuen*, jeweils gemeinsam wieder zu 100 ml *Cuen*-Lösung gelöst, die spezifische Viskosität nur noch einfach proportional mit der Konzentration steigt, der η_{sp}/c-Wert also konstant bei 9,5 bleibt. Daraus ergibt sich ein Grenzviskositätswert von ebenfalls 9,5, welcher einem DP von etwa 1250 entsprechen würde, und außerdem die Feststellung, daß sich unter diesen Bedingungen eine so hochpolymere linearmakromolekulare Substanz wie Zellulose vom DP 1850/1250 im Bereich der Konzentration c von 0 bis

0,5% und auch höher wie sphäroid-makromolekular verhält. Der η_{sp}/c-Wert der gleichen direkt in *Cuen* zu 0,48% gelösten Zellulose liegt bei etwa 136, also 14mal so hoch, der η_{sp}/c-Wert der daraus ausgefällten und zu gleicher Konzentration wieder mit *Cuen*-gelöster Zellulose bei 30, also nur auf den 4.–5. Teil abgesunken.

Schrifttum

1) *Kleinert, Th.* und *V. Mössmer*, Mh. Chem. **85**, 627 (1954).

2) Vortrag Zellcheming-Hauptversammlung Baden-Baden (1. 7. 1958), Veröffentlichung demnächst in: Das Papier.

3) *Jayme, G.* und *W. Bergmann*, Naturwiss. **43**, 300 (1956); Das Papier **11**, 280 (1957).

4) *Dolmetsch, H.*, Kolloid-Z. **145**, 141 (1956).

5) *Kuhn, W., H. Kuhn* und *P. Buchner*, Erg. exakt. Naturwiss. **25**, 1 (1951).

6) *Hess, K., H. Kiessig* und *W. Koblitz*, Z. Elektrochem. **55**, 697 (1951).

Buchbesprechungen

Crystal Structures, Suppl. III (Kristallstrukturen, Ergänzungslieferung III). Von *R. W. G. Wyckoff*-New York. 200 lose Blätter mit zahlr. Abbildungen (New York 1957, Interscience Publishers Inc.). Preis: $ 20.—.

Die Gesamtanlage dieses umfassenden Nachschlagewerkes über Kristallstrukturen hat seit der Besprechung der zuletzt erschienenen Teile und Ergänzungen in dieser Zeitschrift [vgl. **145**, 167 (1956); **149**, 49 (1956) und **154**, 73 (1957)] eine wesentliche Erweiterung erfahren. Es sind nunmehr fünf Bände vorgesehen mit folgender Gliederung:

Anorganische Verbindungen

Bd. I: Kap. I–IV (Einführung, Elemente, Verbindungen RX, Verbindungen RX_2)

Bd. II: Kap. V–VIII [Verbindungen R_mX_n, Verbindungen $R(MX_2)_n$, Verbindungen $R_n(MX_3)_p$, Verbindungen $R_n(MX_4)_p$]

Bd. III: Kap. IX–XII [Verbindungen $R_x(MX_m)_y$, Hydrate und Ammoniate, verschiedene anorganische Verbindungen, Silikate, Index der anorganischen Verbindungen]

Organische Verbindungen

Bd. IV: Kap. XIII [Aliphatische Verbindungen]

Bd. V: Kap. XIV und XV [Benzol-Derivate, alizyklische und heterozyklische Verbindungen sowie Kohlehydrate, Index der organischen Verbindungen].

Als Druckverfahren ist eine photomechanische Vervielfältigung des Schreibmaschinensatzes im Loseblatt-System beibehalten worden.

Die vorliegende dritte Ergänzung betrifft die Kap. II–VIII (Elemente und anorganische Verbindungen) der Bände I und II. Wie bei den bisher erschienenen Abschnitten und Ergänzungen ist der Inhalt in die vier Teile: Text, Tabellen, Abbildungen und Bibliographie gegliedert. Beim größeren Teil der Blätter handelt es sich um echte Ergänzungen durch Angaben über neu bestimmte Kristallstrukturen. Ein kleiner Teil soll früher gelieferte Blätter ersetzen, deren Angaben heute überholt sind. Die Vorteile des Loseblatt-Systems mit dem Ziel, eine dauernd gültige und vollständige Sammlung der Typenbeschreibungen, Substanztabellen und Literaturnachweise von Kristallstrukturbestimmungen zu geben, wirken sich also bereits stark aus. In dieser Ergänzung ist die Literatur bis 1955 berücksichtigt.

E. Saur (Gießen)

Zur Besprechung eingegangene Bücher

(Beprechung vorbehalten)

Flügge, S.-Marburg/Lahn (Herausgeber): **Handbuch der Physik – Encyclopedia of Physics.** (Band VI Elastizität und Plastizität) VII, 642 Seiten mit 254 Abbildungen (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 145,—. (Bei Abnahme des ges. Handbuches Subkriptionspreis DM 116,—.)

Hudlický, M.-Prag: **Chemie organických sloučenin fluoru.** 358 Seiten mit 38 Abbildungen und 69 Tabellen (Prag 1958, Nakladatelství Československé Akademie Véd). Ohne Preisangabe.

Huggins, M. L.-Rochester, N.Y.: **Chemistry of High Polymers.** 175 Seiten mit zahlreichen Abbildungen (New York 1958, John Wiley & Sons, Inc.). Preis: geb. $ 6.50.

Paquin, A. M.-Frankfurt a. M.: **Epoxydverbindungen und Epoxydharze.** XX, 833 Seiten (Berlin–Göttingen–Heidelberg 1958, Springer-Verlag). Preis: geb. DM 88,—.

Referate

2. Grundwissenschaften

a) Physik

Beidl, G., M. Bischof, G. Glatz, G. Porod, J. C. von Sacken* u. *H. Wawra* (Inst. f. phys. Chem. d. Univ. Graz, Österreich). **Zur Röntgenkleinwinkelstreuung und Lichtstreuung verdünnter kolloider Systeme. Streukurven regelmäßiger Körper. (Z. Elektrochemie **61**, 1311–1318, 1957.)

Zusammenstellung theoretischer Streukurven, bei deren Berechnung man von der *Debye*schen Formel für die Streuung von Röntgenstrahlen an Gasen (Ann. Phys. **46**, 809, 1915) ausging, worin der Ausdruck $\sin sx/sx$ in eine Potenzreihe entwickelt wurde. Die numerischen Ergebnisse für Ellipsoide, Zylinder, Ellipsen und Rechtecke verschiedener Achsenverhältnisse werden neben den zugehörigen Funktionen mitgeteilt. Die primär für die Bedürfnisse der Röntgenkleinwinkelstreuung durchgeführten Berechnungen können in gleicher Weise auch zur Interpretation der Lichtstreuung verwendet werden, vorausgesetzt, daß in den Medien keine metallischen Stoffe vorliegen und die Brechungsindexdifferenz zwischen Dispersionsmittel und disperser Phase genügend klein ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Odeblad, E.* (Dept. of Gynecology, Isotope Lab., Sabbatsberg Hosp., Stockholm, Schweden). **Kernmagnetische Resonanz in Biologie und Medizin. (Z. med. Isotopenforsch. Grenzgebiete **1**, 25–40, 1956.)

Übersicht über die physikalischen Grundlagen des magnetischen Kernresonanzphänomens und

seine Anwendungsmöglichkeiten beim Studium medizinischer, biologischer, biophysikalischer und biochemischer Probleme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Physikalische Chemie

Bohdanecký, M.* u. *J. Exner* (Forschungsinst. f. synthet. Harze u. Lacke, Pardubice, Tschechoslowakei). **Konzentrationsabhängigkeit der Viskosität der Lösungen von Polymeren. Einfluß des nicht-*Newton*schen Flusses. (Chem. listy **51**, 1029, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 198–205, 1958.)

Bei der Untersuchung des nicht-*Newton*schen Fließens verdünnter Lösungen von Polymethylmethacrylaten wurde festgestellt, daß die *Martin-Schulz*sche Konstante beim Geschwindigkeitsgradienten $\gamma = 0$ unabhängig vom Molekulargewicht ist, bei von 0 verschiedenen (konstanten oder veränderlichen) γ-Werten wächst sie mit dem Molekulargewicht und dem Geschwindigkeitsgradienten. Aus diesen Abhängigkeiten erwachsen einige Einschränkungen für die Anwendung dieser Konstanten beim Studium verzweigter Polymerer.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Brinkman, H. C.* (Centraal Lab. T. N. O., Delft, Niederlande). **Nichtlineare irreversible Thermodynamik der *Brown*schen Bewegung. (Physica **24**, 409–414, 1958.)

An einem speziellen System weit vom Gleichgewichtszustand entfernt wurde die irreversible Thermodynamik untersucht. *Kramers* Theorie der *Brown*schen Bewegung führt auf eine Diffusionsgleichung im Phasenraum. Die sich daraus ergebende Verteilungsfunktion wurde zur Definition der freien Energie als Zeitfunktion benützt. Auf dieser Basis wird ein System mit nichtlinearer irreversibler Thermodynamik aufgebaut. Man findet dabei Zusammenhänge, die den *Onsager*schen Beziehungen analog sind. Der Formalismus läßt sich wahrscheinlich auf eine viel größere Klasse von Diffusionsgleichungen anwenden. Für diese allgemeineren Fälle gelten die *Onsager*schen Ausdrücke automatisch, während die Bedingung der mikroskopischen Irreversibilität nicht explizit eingeführt wurde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bueche, F.* (Phys. Dept., Univ. of Wyoming, Laramie, Wyo., USA). **Knäuelbildung von Polymerenketten. (J. Polymer Sci. **25**, 243–245, 1957.)

An Hand von Modellen wird für Polystyrol und Polymethylmethacrylat eine Berechnung der möglichen Verknäuelungsstellen durchgeführt. Es werden Rückschlüsse von den Werten des Verknäuelungsindex auf die Starrheit der Ketten gezogen und Anwendungen der Methode auf Ketten von Zellulose und Proteinen diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

DiMarzio, E. A.* u. *J. H. Gibbs* (Res. and Development Division, Amer. Viscose Corp., Marcus Hook, Pa., USA). **Fadenbeweglichkeit und Gittermodell von hochpolymeren Phasen. (J. Chem. Phys. **28**, 807–813, 1958.)

Aus der statistischen Mechanik werden allgemeine Formeln für die thermodynamischen Eigenschaften von amorphen polymeren Phasen auf der Grundlage des Gittermodells gewonnen. Die Ableitungen sind so beschaffen, daß sie einschränkende Annahmen betreffs der Natur der einzelnen polymeren Ketten vermeiden. Anhand von diesen allgemeinen Formeln läßt sich zeigen, daß z. B. die *Flory-Huggins*-Formel für die Mischungsentropie mit monomerem Lösungsmittel unabhängig ist von der Annahme eines speziellen Modells für die polymeren Moleküle. Vollständigere Angaben werden erhalten, wenn man die allgemeinen Formeln auf die hier diskutierten linearen Kettenmoleküle anwendet. Zum Schluß wird gezeigt, daß die konventionellen thermodynamischen Eigenschaften von polydispersen Systemen für Fadenmoleküle von geringerer Beweglichkeit vom Zahlenmittel des Molekulargewichtes abhängen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Fujita, H.* u. *A. Kishimoto* (Phys. Chem. Dept. of Fisheries, University Kyoto, Maizuru, Japan). **Durch Diffusion kontrollierte Spannungsrelaxation in Hochpolymeren. II. Spannungsrelaxation in gequollenen Polymeren. (J. Polymer Sci. **28**, 547–567, 1958.)

Die Spannungsrelaxationen in den Systemen Polyvinylacetat-Wasser, Polyvinylacetat-Methanol, Polymethacrylat-Wasser und Polymethacrylat-Methanol werden bei verschiedenen Temperaturen oberhalb des Glasumwandlungspunktes der reinen Polymeren in genügend niedrigen Konzentrationen gemessen. Man findet, daß sich das *Ferry*sche Zeit-Konzentrations-Überlappungsprinzip erfolgreich auf die Meßdaten anwenden läßt. Hieraus werden die Weichmacherwirkungen des Verdünnungsmittels auf das Polymer bestimmt, die bei hinreichend kleinen Konzentrationen praktisch von der Temperatur unabhängig sein sollen. Es wird gezeigt, daß die Glasumwandlungstemperatur des gegebenen Polymer-Verdünnungsmittelpaares in dem untersuchten Konzentrationsbereich mit der Konzentration linear abnimmt. Schließlich werden Gleichgewichts-, Sorptions- und integrale Sorptionsvorgänge in den vier Systemen untersucht.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Fisher, M. E.* (The Wheatstone Physics Lab., Kings's Coll., London, England). **Konfigurationen von Polymer- und Polyelektrolytketten. (J. Chem. Phys. **28**, 756–761, 1958.)

Auf der Grundlage einer streng statistisch-mechanischen Näherung wird gezeigt, daß die Beschreibungen von Konfigurationsverhältnissen eines Polyelektrolytmoleküls, wie sie von *Katchalsky* und *Lifson* und auch von *Krieger* abgehandelt wurden, gleichbedeutend sind mit der Beschränkung auf den ersten Term in der Entwicklung der freien Energie nach der Temperatur. Die Berechnungen von *Katchalsky* und *Lifson* sind exakt, wenn man zur Grenze einer kontinuierlichen Kette übergeht. Der Verfasser weist jedoch darauf hin, daß die vernachlässigten Korrekturglieder nicht unerheblich sind. Auch der Näherungsausdruck von *Krieger* für den Temperaturterm erster Ordnung soll nur beschränkte Gültigkeit besitzen und in besonderen Fällen sogar inkorrekt sein.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Kishimoto, A.* u. *H. Fujita* (Phys. Chem. Dept. of Fisheries, University Kyoto, Maizuru, Japan). **Durch Diffusion kontrollierte Spannungsrelaxation in Hochpolymeren. III. Spannungsrelaxation in quellenden Polymeren. (J. Polymer Sci. **28**, 569 bis 585, 1958.)

Es wird eine Apprixomationstheorie der Spannungsrelaxation in amorphen linearen Polymeren beschrieben unter der Annahme, daß sorbierte Fremdkörper von geringem Molekulargewicht die

Relaxationszeit proportional zu ihrer Konzentration beeinflussen. Aus der Theorie wird eine Methode abgeleitet, die eine annähernde Abschätzung des integralen Diffusionskoeffizienten des Penetranten aus Spannungsrelaxationsdaten erlaubt. Die Methode wird mit experimentellen Daten für die Systeme Polymethacrylat-Wasser und Polymethacrylat-Methanol bei 40°C geprüft. Man findet, daß die Werte des Diffusionskoeffizienten – nach der Theorie berechnet – für die beiden untersuchten Systeme zufriedenstellend mit den direkt aus Sorptionsexperimenten ermittelten übereinstimmen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Dulmage, W. J.* u. *L. E. Contois* (Eastman Kodak Co., Rochester, N. Y., USA). **Untersuchung des Elastizitätsmoduls und der Dehnbarkeit der kristallinen Bezirke in hochorientierten Polymeren. (J. Polymer Sci. **28**, 275–284, 1958.)

Der Elastizitätsmodul hochorientierter Polymerer wird an einem Reihenmodell diskutiert. Wie man bereits früher zeigen konnte, so ist dann ein hoher Modul zu erwarten, wenn ein Polymer völlig gestreckte Konfiguration seiner kristallinen Bezirke besitzt. In diesem Fall ist der makroskopisch feststellbare Elastizitätsmodul primär durch die Eigenschaften der amorphen Phase und den Kristallinitätsgrad eingeschränkt. Wo die Faseridentitätsperiode (FIP) eine kontrahierte Kettenkonfiguration andeutet, ist es möglich, daß die kristallinen Bereiche ihrerseits dehnbar sind und ihr Modul nicht größer ist als der der nichtorientierten amorphen Phase. In diesem Falle hängt der makroskopische Elastizitätsmodul viel weniger von Orientierung und Kristallinität ab. Die Elastizitätsmoduln von acht chemisch voneinander verschiedenen Polymeren wurden aus Messungen ihrer makroskopischen Moduln und der Ausdehnung ihrer FIP bestimmt, wenn sie kleinen Belastungen unterworfen werden. Wo man auch den Kristallinitätsgrad bestimmen konnte, wurde der Modul für die amorphe Phase aus den gleichen Messungen ermittelt. Die Moduln einiger dieser Systeme werden in Bezug auf ihre Struktur diskutiert. die aus Messungen der Doppelbrechung und Röntgendiagrammen abgeleitet wurde. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Fixman, M.* (Dept. of Chem. Harvard Univ., Cambridge, Mass., USA). **Die Gleichgewichtsverteilung der Massen im Zentrifugalfeld. (J. Phys. Chem. **62**, 374–375, 1958.)

Es werden die von *Goldberg* (J. Phys. Chem. **57**, 194, 1953) angegebenen Gleichungen der Massenverteilung im Gravitationsfeld durch geeignete Wahl der Variablen vereinfacht. Die resultierenden Gleichungssysteme gelten für Nichtelektrolyte oder für Elektrolyte, die nur eine uniforme Art von Ionen enthalten. Sie werden ferner für die Anwendung auf die Verteilung von Makromolekülen im Zentrifugalfeld modifiziert.

Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

Heckmann, K.* und *K. G. Götz* (Max-Planck-Inst. für Phys. Chem., Göttingen). **Die Bestimmung der Form gelöster Polyionen aus dem Leitfähigkeitsanisotropie-Effekt. (Z. f. Elektrochem. **62**, 281–288, 1958.)

Lösungen anisodimensionaler geladener Teilchen zeigen bei einem Strömungsgefälle eine Anisotropie der elektrischen Leitfähigkeit. Ist x die Richtung des Strömungsgradienten, y die Strömungsrichtung und z die zu x und y senkrechte Richtung, so ist bei stäbchenförmigen Teilchen in der y-Richtung eine Zunahme, in den beiden anderen Richtungen jedoch eine Abnahme der Leitfähigkeit $\varkappa$ um die Hälfte des Betrages zu erwarten. Bei Scheibchen hingegen wird $\varkappa$ in der x-Richtung kleiner, in den beiden anderen Richtungen um den halben Betrag größer. Es ist daher möglich, allein aus dem Vorzeichen der Anisotropie in der z-Richtung zu entscheiden, ob Stäbchen oder Plättchen vorliegen. Voraussetzung hierzu ist allerdings, daß die Teilchen starr und strömungsstabil sind; andernfalls muß die Anisotropie in zwei geeigneten, zueinander senkrechten Richtungen gemessen werden. Aus dem Verlauf der Anisotropie als Funktion der Orientierungskraft kann eine scheinbare Teilchengröße, welche im allgemeinen wegen der Wechselwirkung die tatsächliche Teilchengröße übersteigt, berechnet werden. Eine *Couette*-Apparatur zur Messung der Leitfähigkeitsanisotropie in der y- und z-Richtung wird beschrieben. Messungen mit einem Graphitsäuresol (Scheibchenmodell) und einer verdünnten Lösung eines langkettigen Polyphosphats (Stäbchenmodell) bestätigen die theoretischen Erwartungen.

H. Lange (Düsseldorf)

Finkel, E. E.* (Wissenschaftl. Forschungsinst. für die Kabelind., Moskau, Rußland). **Messung der Wasserdampfdurchlässigkeit an Filmen aus synthetischem Material mit Hilfe von Tritium-markiertem Wasser. (Žurnal fiz. Chim. **31**, 1650/3, 1957.)

Die Menge des in der Zeiteinheit durch eine Membran aus synthetischem Material hindurchdiffundierenden Wassers läßt sich bequem messen, wenn man das verwendete Wasser mit Tritium (^{3}H) markiert und den Diffusionsvorgang durch ein Zählrohr verfolgt. Der Permeabilitätskoeffizient wurde nach dem *Fick*schen Gesetz aus den Daten für den stationären Zustand des Diffusionsstroms bestimmt. (Die angewandte Methode erlaubt die Einhaltung stationärer Bedingungen für den gesamten Versuchsablauf.)

Die Dauer des Versuchs hängt lediglich von den Sorptionseigenschaften der Proben ab, d. h. von der Zeit, die zum Einstellen des stationären Zustands notwendig ist. Der relative Fehler bei den Messungen beträgt $\sim 50\%$.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Heller, W.* (Dept. of Chem., Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Theoretische Untersuchungen über die Lichtstreuung kolloidaler Kugeln. III. Analytische Ausdrücke für die Trübung im Gebiete der Gültigkeit der *Mie*schen Gleichungen vor dem ersten Maximum. (J. Chem. Phys. **26**, 1258–1264, 1957.)

Analytische Ausdrücke für die spezifische Trübung in dispersen Systemen durch lichtstreuende Kugeln werden abgeleitet. Sie liefern Teilchendurchmesser, die für einen weiten Bereich von α- und m-Werten ($\alpha = \pi D/\lambda$, worin D den Kugeldurchmesser und λ die Lichtwellenlänge im Lösungsmittel bedeuten;

$$m = n_{\text{(Partikel)}} / n_{\text{(Lösungsmittel)}},$$

(n = Brechungsindex) um weniger als 5% von den nach *Mie* berechneten Werten abweichen. Der hier erfaßbare m-Bereich überschreitet beträchtlich den Gültigkeitsbereich der Ausdrücke von *Rayleigh-Gans* und *Debye*. Die oberen und unteren Grenzwerte für α und m, auf die die Gleichungen anwendbar sind, werden exakt definiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Slichter, W. P. u. D. W. McCall (Bell Telephone Labs., Inc., Murray Hill. N. J., USA). **Bemerkung über den Grad des kristallinischen Zustandes in Polymeren aus Messungen der magnetischen Kernresonanz.** (J. Polymer Sci. **25**, 230–234, 1957.)

Es wird eine Methode beschrieben, mit der man den Grad des kristallinischen Zustandes in Polymeren bestimmen kann. Die Messung der magnetischen Kernresonanz ergibt in einem bestimmten Temperaturbereich breite Resonanzkurven für den kristallinischen Anteil und gedrängte für den amorphen Anteil des Polymeren. Diese Kurven superponieren sich und erlauben Aussagen über den kristallinischen Charakter. Zwei Polyäthylene wurden untersucht. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

*Stockmayer, W. H. (Dept. of Chem., Massachusetts Institute of Technology, Cambridge, Mass., USA). **Beitrag zur Kinetik der Emulsionspolymerisation.** (J. Polymer Sci. **24**, 314–337, 1957.)

Anstelle der in der quantitativen Theorie der Emulsionspolymerisation zur Berechnung der Gleichgewichtsverteilung von freien Radikalen zwischen den Emulsionspartikeln gebräuchlichen Rekursionsformel, die nur für den Grenzfall sehr kleiner und sehr großer Partikel explizit errechnet worden ist, wird eine allgemeinere Rechnung durchgeführt, die – sie besteht im wesentlichen aus der numerischen Auswertung einer *Bessel*-Funktion – auch die theoretische Behandlung von Emulsionspartikeln mittlerer Größe gestattet.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Kurata, M. (Dept. of Industrial Chem., Kyoto, Japan), *Yamakawa, H.* (Dept. of Textile Chem., Kyoto, Japan), *Teramoto, E.* (Physics Dept., Northwestern Univ. Evanstone, Ill., USA). **Theorie verdünnter hochpolymerer Lösungen. I. Der Effekt des exkludierten Volumens.** (J. Chem. Phys. **28**, 785–791, 1958.)

Es wird eine statistische Theorie des Effektes des ausgeschlossenen Volumens in einem polymeren Molekül auf der Grundlage des Perlschnurmodelles entwickelt unter der vereinfachten Annahme, daß das umgebende Medium kontinuierlich ist. Für das mittlere Quadrat des Abstandes der Kettenenden und für das mittlere Quadrat des Trägheitsradius führt die Theorie zu denselben Gleichungen, die von *Zinn, Stockmayer* und *Fixman* abgeleitet wurden. Am Beispiel von Polystyrol-Lösungen in Cyclohexan wird gezeigt, daß – solange man in der Umgebung der *Flory*-Temperatur operiert – der Ausdruck für den Trägheitsradius eine vollständige quantitative Interpretation der Lichtstreuungsdaten erlaubt. Die Verteilungsfunktion des Abstandes zwischen den Segmenten und der mittlere Abstand zwischen den Segmenten und dem Mittelpunkt der Molekülmasse wird ebenfalls berechnet. Schließlich wird der Einfluß des Volumeneffektes auf Lichtstreuungsmessungen ausführlich diskutiert. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

*Lifson, S. (Weizmann Inst. of Science, Rehovot, Israel). **Über Ionenpaarbildung in Polyelektrolyten.** (J. Chem. Phys. **28**, 989–990, 1958.)

Es wird eine von dem Verfasser aufgestellte Gleichung, die explizit die Abhängigkeit des Dissoziationsgrades und der Kationenbindung von Polyelektrolyten von der Dissoziationskonstanten bei unendlicher Verdünnung, der Wechselwirkungsenergie mit den unmittelbar benachbarten Molekülen und den Aktivitäten von Wasserstoff- und Metallkationen wiedergibt, interpretiert. Die Gültigkeit der Annahme, daß die Ionenpaarbildung durch Wechselwirkungen mit Nachbarmolekülen verursacht wird, soll für Polyacrylsäure und Polymethacrylsäure unzutreffend sein. Auch der unter diesen Modellvorstellungen abgeleitete Zusammenhang zwischen Kationenbindung und Neutralisationsgrad gibt die wahren Sachverhältnsise, wie an einer Rechnung demonstriert wird, schlecht wieder.
H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Öhrn, O. E. (Uppsala, Schweden). **Präzisions-Viskosimetrie von extrem verdünnten Lösungen von Hochpolymeren.** (Arkiv för Kemi **12**, 397–436, 1958.)

Das viskosimetrische Verhalten extrem verdünnter Lösungen von Hochpolymeren wurde untersucht, besonders im Konzentrationsintervall um die „kritische Konzentration". Die zweckmäßigen experimentellen Anordnungen, die damit verbundenen Fehlermöglichkeiten und deren Ausschaltung werden diskutiert. Es ließ sich zeigen, daß die gewöhnlich auftretenden Anomalien in den Viskositätskurven im Gebiete sehr niedriger Konzentrationen c durch Adsorptionseffekte bedingt sein können. Das Maximum der Kurve von a (= Dicke der adsorbierten Schicht) gegen c bei ziemlich hohen Konzentrationen ist wahrscheinlich durch Kompression der Molekeln mit steigender Konzentration bedingt. Dieser Kurve wird eine theoretisch berechnete gegenübergestellt, die die Konzentrationsabhängigkeit des Expansionsfaktors α berücksichtigt.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Tabibian, R. M. u. W. Heller (Chem. Dept. Wayne State Univ., Detroit, Mich., USA). **Experimentelle Untersuchungen über die Lichtstreuung kolloidaler Partikel. III. Die spezifische Streuung bei 90°.** (J. Coll. Sci. **13**, 6–23, 1958.)

Es wird eine experimentelle Anordnung angegeben, mit der die Lichtstreuung kolloidaler Lösungen von Polystyrol und Polyvinyltoluol untersucht wird, wobei nur das in einem Winkel von 90° zur Einfallsrichtung gestreute Licht zur Messung gelangt. Es wird die spezifische Streuintensität gegen die Konzentration aufgetragen. Die Ergebnisse, bei Teilchengrößen zwischen 46 und 824 mμ, liefern eine Bestätigung der *Mie*schen Theorie der Lichtstreuung. Es werden die Vor- und Nachteile der vorliegenden Methode mit denen von nephelometrischen Messungen verglichen.
Gerd Rümmler (Frankfurt a. M.)

c) Anorganische Chemie

Csányi, L. J. (Inst. for Inorganic and Analytical Chem., Univ. of Szeged, Ungarn). **Die Bildung von Isopolysäuren. Papierchromatische Untersuchung des Aggregationsprozesses der Molybdänsäure.** (Acta Chim. Hung. **15**, 257–263, 1958.)

Durch Anwendung von Papierchromatographie ließ sich zeigen, daß bei Aggregation der Monomolybdationen unter dem Einfluß einer Säure kein einheitliches Produkt entsteht, sondern ein Gleichgewichtssystem aus verschiedenen Aggregaten vorliegt. Dieser Gleichgewichtszustand ist durch die Dissoziation und räumliche Anordnung der Mono- und Polymolybdationen bedingt. Wahrscheinlich bildeten die Hexamolybdationen unter den angewandten Versuchsbedingungen die stabilste Polymolybdatstufe. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Katchman, B. J.* u. *H. E. Smith* (Mound Lab., Miamisbury, Ohio, USA). **Diffusion von synthetischen und natürlichen Polyphosphaten. (Arch. Biochem. Biophys. **75**, 396–402, 1958.)

Die Diffusionskoeffizienten (D) von synthetischen und aus Hefe isolierten Polyphosphaten wurden bestimmt. Die lösliche Fraktion der letzteren besitzt eine Kettenlänge von etwa 16 Phosphateinheiten, die „unlösliche" wahrscheinlich etwa 85 Einheiten. In verdünnten Lösungen der Formen der freien Säuren ändert sich D linear mit der Konzentration im Konzentrationsbereich von 0,1 bis 0,4 g P/100 ml. In diesem Intervall waren die Kurven der untersuchten Polyphosphatklassen deutlich gegeneinander verschoben. Es wird vermutet, daß die Diffusion der Polyphosphate durch Kationenassoziation beeinflußt wird.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Baes, C. F.* jr., *R. A. Zingaro* u. *C. F. Coleman* (Oak Ridge Nat. Lab., Oak Ridge, Tenn. u. Agricult. and Mechan. Coll. of Texas, College Station, Tex., USA). **Die Extraktion von Uran (VI) aus sauren Perchloratlösungen durch Di-(2-Äthylhexyl)-Phosphorsäure in n-Hexan. (J. Phys. Chem. **62**, 129–136, 1958.)

Die Verteilung von Uran (VI) zwischen sauren wäßrigen Perchloratlösungen und Lösungen von Di-(2-Äthylhexyl)-Phosphorsäure – $(RO)_2PO_2H$, abgek. DPA – in n-Hexan wurde als Funktion verschiedener Extraktionsvariablen bei konstanter wäßriger Ionenstärke untersucht. Die organischen Lösungen wurden isopiestischen Molekulargewichtsbestimmungen und Viskositätsmessungen unterworfen. Das Verteilungsverhalten bei niedrigen Uran-Konzentrationen ist angenähert proportional dem Quadrat des Verhältnisses der Konzentrationen von organischem Extraktionsmittel und Wasserstoffionen in der wäßrigen Phase. Aus den isopiestischen Messungen geht hervor, daß in diesem Konzentrationsbereich die DPA in dimerer Form vorliegt. Bei höheren Konzentrationen treten Molekülassoziationen auf, was sich auch im Viskositätsverhalten ausdrückt. Die Ergebnisse lassen auf die Bildung von Kettenpolymeren schließen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Miura, M.* u. *T. Nagakane* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Zitrateinfluß auf die Bildung von Bariumsulfatniederschlag. (J. Sci. Hiroshima Univ. **21**, 45–49, 1957.)

Durch Kaliumzitratzusatz wird der Verlauf der Fällungsreaktion für $BaSO_4$ stark verzögert (etwa 150-facher Zeitbedarf). Unter den experimentellen Bedingungen der hier durchgeführten Versuchsreihe gelang die Fällung der Partikel in Form von Ellipsoiden. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Organische Chemie

Benesch, R. E.* u. *R. Benesch* (Marine Biological Lab., Woods Hole, Mass., USA). **Der Mechanismus von Disulfid-Wechselwirkungen in saurer Lösung. Die Rolle der Sulfenium-Ionen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 1666–1669, 1958.)

Es wird bewiesen, daß Disulfid-Wechselwirkungen in stark saurer Lösung über Sulfenium-Ionen verlaufen, die durch saure Hydrolyse der Disulfidbindung entstehen ($RSSR + H^+ \rightarrow RSH + RS^+$; $RS^+ + R'SSR' \rightarrow R'SSR + R'S^+$). Die Reaktion wird durch überschüssiges Thiol gehemmt ($RS^+ + R''SH \rightarrow RSSR'' + H^+$). Substanzen, die zur Bildung von Sulfenium-Ionen neigen, katalysieren die Wechselwirkungen.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Funt, B. L.* u. *E. Collins* (Chem. Dept., Univ. of Manitoba, Winnipeg, Canada). **Bildung von Blockpolymeren des Butylacrylates mit Styrol und Vinyl-Pyridin. (J. Polymer Sci. **28**, 359–364, 1958.)

Block-Copolymere aus Butylacrylat-Styrol und Butylacrylat-2-vinylpyridin wurden in einem Fließsystem hergestellt. Dabei wurde eine intensive UV-Lichtquelle auf einen Monomerenstrom gerichtet, der in ein zweites Monomer eingeleitet wurde. Die Zeit zwischen der photochemischen Auslösung der Reaktion und der Bildung des Blockpolymers wurde durch Variation von Fließgeschwindigkeit und Einlaufhöhe gesteuert. Durch Anwendung der Gesetze der Kinetik für den nichtstationären Zustand wurden die Ausbeuten an polymerer Substanz im Strom berechnet und diese Werte mit den spektralphotometrisch bestimmten verglichen. Ausbeute und Zusammensetzung der Produkte bestätigten die erfolgreiche Bildung der angestrebten Blockpolymeren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirousek, L.* (Endokrinolog. Forschungsinst., Prag, Tschechoslowakei). **Über papierchromatographische Trennung von Trithionen. (Naturwiss. **45**, 211–212, 1958.)

Whatman Nr. 1 wird imprägniert mit 30%iger alkoholischer Formamid- oder 20%iger petrolätherischer Petroleumlösung; als mobile Phase wird Petroläther bzw. 80%iger Alkohol benutzt, chromatographiert wird in absteigender Anordnung, die Kammer gut dampfgesättigt gehalten. Fixierung mit Ferrichlorid-Ferricyanid, nach Stabilisieren mit verdünnter HCl wird ausgewaschen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Mulley, B. A.* (Chelsea School of Pharmacy, Chelsea Coll. of Sci. and Technol., Manresa Road, London S.W. 3, England). **Nichtionogene grenzflächenaktive Substanzen. II. Synthese einiger Polyoxyäthylenglykol-Monohexyläther. (J. Chem. Soc. **1958**, 2065–2066.)

Beschreibung der Darstellung von Polyoxyäthylenglykol-monohexyläthern mit 2 bis 6 Äthylenoxydeinheiten je Molekel. Die Verbindungen mit 2 und 3 Äthylenoxydeinheiten sind manchmal ziemlich unlöslich in Wasser von 20°. Die höheren Glieder dagegen sind bei dieser Temperatur wasserlöslich und besitzen hydrophile Natur, die mit steigender Anzahl der Oxydeinheiten pro Molekel zunimmt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Bevington, J. C.* u. *N. A. Ghanem* (Chem. Dept., Univ. of Birmingham, Großbritannien, u. Engg. Dept., Univ. of Alexandria, Alexandria, Vereinigte Arabische Republik). **Mechanismus von Inhibierung und Verzögerung bei Radikalpolymerisationen. IV. Die Einflüsse von Diphenylpicrylhydrazin und eines Kondensationsproduktes aus Aceton und Phenylhydroxylamin auf die sensibilisierte Polymerisation von Styrol. (J. chem. Soc. **1958**, 2254 bis 2259.)

Durch Diphenylpicrylhydrazin und N-(3-N-Oxyanilino-1:3-dimethylbutyliden-) anilin-N-oxyd wird bei 60° die Radikalpolymerisation von Styrol verzögert. Bei Verwendung markierter Inhibitoren

zeigte es sich, daß beide Substanzen chemisch in die Polymeren eingebaut werden. Die Ausnützung dieser Verzögerer zur Bestimmung der Auslösungsgeschwindigkeit bei Radikalpolymerisationen wird diskutiert, wozu sich das N-Oxyd offensichtlich am besten eignet. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Ehrlich, P., J. D. Cotman* jr. und *W. F. Yates* (Monsanto Chemical Company, Plastics Division, Springfield, Mass. und Texas City, Texas, USA). **Über die Polymerisation von Äthylen mit Sauerstoff als Initiator. (J. Polymer Sci. **24**, 283–285, 1957.)

Wird bei der Polymerisation von Äthylen Sauerstoff als Initiator benutzt, so ist der Reaktionsmechanismus der Polymerisation ein anderer als bei üblich verwendeten Initiatoren. Oberhalb eines Druckes von 1100 Atm. tritt eine sehr rasche Polymerisation ein, die in wenigen Minuten beendet ist. Unterhalb dieses „kritischen Druckes" geschieht nichts. Die Anfangskonzentrationen von Sauerstoff und Äthylen, sowie das Oberflächen-Volumen-Verhältnis des Reaktionsgefäßes haben keinen Einfluß auf den kritischen Druck. Nach Beendigung der schnellen tritt eine langsame Reaktion ein, die sich über Stunden erstreckt, aber noch wesentlich schneller verläuft als die thermische Polymerisation. Ihre Geschwindigkeit soll hauptsächlich von der Menge des Polymers aus der ersten Reaktion und von den während der ersten Reaktion etwaig entstandenen langlebigen Zwischenprodukten abhängen. Dieses abnormale Verhalten wird theoretisch zufriedenstellend durch einen Kettenverzweigungsmechanismus wiedergegeben, der auch die beobachteteTatsache, daß Sauerstoff ohne Polymerisationsreaktion verbraucht wird, erklären könnte. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Dreyfuss, P.* u. *N. T. Notley* (Cornell Univ., Baker Labs., Ithaca, N. Y., USA). **Polymerisation von p-Isopropenylstyrol. (J. Polymer Sci. **28**, 611 bis 613, 1958.)

Beschreibung der Synthese von p-Isopropenylstyrol. Die Polymerisationseigenschaften dieser Substanz entsprechen denen von Divinylbenzol. Ein lösliches Prepolymer läßt sich bei Polymerisation in einem Lösungsmittel abtrennen, welches Kettenüberträgereigenschaften besitzt, doch entstehen bei Polymerisation im unverdünnten Zustande oder in einem inerten Lösungsmittel verzweigte unschmelzbare Polymere.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Exner, J.* u. *M. Bohdanecký* (Forschungsinst. f. synthet. Harze u. Lacke, Pardubice, Tschechoslowakei). **Über die Autoxydation von Butylmethacrylat. (Chem. listy **51**, 952, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 239–248, 1958.)

Bei der Reaktion von Butylmethacrylat mit Sauerstoff unter Atmosphärendruck bei 30° bildet sich Mischpolymerisat im Verhältnis 1:1, dessen mittleres Molekulargewicht etwa 2000 beträgt. Die Reaktion verläuft autokatalytisch: die gebildeten Copolymeren spalten sich in Radikale auf, welche eine weitere Autoxydation auslösen. Die Kinetik dieser Reaktion wurde verfolgt. Die Copolymeren zersetzen sich durch Wärme und Einfluß von Basen zu Brenztraubensäureester und Formaldehyd. Der verschiedenartige Mechanismus der beiden Zerfallsreaktionen wurde nachgewiesen und das Reaktionsschema wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Frankel, M., J. Rabani* u. *A. Zilkha* (Dept. of Organ. Chem., The Hebrew Univ., Jerusalem, Israel). **Untersuchung von Niederdruckpolymerisation von Äthylen unter Verwendung von Katalysatoren mit Gehalt an Lithiumalkylen. (J. Polymer Sci. **28**, 387–394, 1958.)

Die Polymerisation von Äthylen bei Nieder- und Normaldruck unter Verwendung von Katalysatoren aus *n*-Butyllithium oder Isoamyllithium und Titantetrachlorid wurde untersucht. Die Wirksamkeit des Katalysators hing vom Molverhältnis zwischen Lithiumalkyl und $TiCl_4$ ab. Petroläther (Sdp. 40–80°) erwies sich als vorteilhaftestes Lösungsmittel bei Katalysatorherstellung, wie auch für die Durchführung der Polymerisation. Ligroin, Toluol und vor allem Äther störten die Polymerisation. Die Schmelzpunkte der gewonnenen Polyäthylene lagen zwischen 125° und 135°.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

f) Biologie und Medizin

Hermann, G., W. Licht, H. J. Keutel* und *E. Krug* (Urolog. Univ.-Klinik und Inst. f. Hygiene und Mikrobiol. d. Univ. d. Saarlandes, Homburg/Saar). **Zur Frage der Identität von menschlichen Spermaplasmaproteinen und Serumeiweißen. (Naturwiss. **45**, 268, 1958.).

Nach der *immunelektrophoretischen* Kombination von Elektrophorese und spezifischer Präzipitinreaktion wird nur eine mit gleicher Geschwindigkeit wie die Serumalbumine wandernde Fraktion im Kreuzversuch mit Antihumanserum deutlich ausgefällt, gewisse Spermaplasmaeiweiße sind nicht einheitlich, und der überwiegende Anteil von Fraktionen besteht aus Proteosen, die mit Serum-γ-Globulin nicht identisch sind.
H. H. Pfeiffer (Bremen)

Markov, K. I.* u. *G. K. Saev* (Inst. f. Mikrobiol. u. Inst. f. Biochem., Med. Akad., Sofia, Bulgarien). **Veränderungen des elektrokinetischen Potentials bei penicillinresistenten und penicillinempfindlichen Staphylokokken nach der Bearbeitung mit Fermenten. (Arch. Mikrobiol. **28**, 130–135, 1957.)

Im Verlaufe von Untersuchungen über die Oberflächenstruktur der penicillinempfindlichen und penicillinresistenten Staphylokokken wurden die Veränderungen ihres elektrokinetischen Potentials und des isoelektrischen Punktes nach der Bearbeitung mit alkalischer Darmphosphomonoesterase, Ribonuklease und Trypsin geprüft. Während bei Anwendung von Darmphosphoesterase die abgelesenen Veränderungen innerhalb der Fehlergrenze lagen, waren im Gehalt an durch Trypsin angreifbaren Peptidverbindungen keine Unterschiede zwischen beiden Staphylokokken festzustellen. Bei den penicillinresistenten Staphylokokken trat eine Verminderung der oberflächlich verteilten höchstpolymeren Ribonukleinsäure ein, deren Gehalt an Monoestergruppen der Phosphorsäure gering ist. Aufgrund der Lagen des isoelektrischen Punktes wird auf ein Verhältnis von 1:10 der auf der Oberfläche befindlichen Ribonukleinsäure zwischen den penicillinresistenten und -empfindlichen Staphylokokken geschlossen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Michalec, Č., M. Stasný* und *E. Nováková* (Lab. of Protein Metabolism of the Medical Faculty, Charles Univ., Prag, Tschechoslowakei). **Unter-

suchungen über papierchromatographische Trennung von Serum-Lipoproteinen. (Naturwiss. **45**, 241, 1958.)

Whatman Nr. 3 in Veronal-Oxalat-Citratpuffer p_H 8 getaucht, leicht gepreßt zwischen Filtrierpapier, Chromatogramm in absteigender Anordnung mittels Mischung aus Isopropanol und dem Puffer 40:60 als mobiler Phase, nach 3 Std. Trocknen bei 70–80°; Detektion der Lipoproteine mit Sudanschwarz in 60%igem Methanol bei 37° und 1stündigem Waschen der Proteine wie üblich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Stárka, L.* (Forschungsinst. f. Endokrinologie, Prag 2, Tschechoslowakei). **Die papierchromatographische Trennung der 17-Ketosteroide aus dem Harn. (Naturwiss. **45**, 240–241, 1958.)

Nach Auftragen der Proben wird Whatman Nr. 1 mit 30%iger Äthylenglykollösung in Methylalkohol imprägniert, nach $^1/_4$ Std. in eine mit Petroläther-dampf gesättigte Kammer gebracht und das Chromatogramm nach $^1/_2$stündiger Äquilibration mit Petroläther in absteigender Anordnung entwickelt; Detektion mittels *Zimmermanns* Reaktion.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Vodrážka, Z.* u. *K. Přistoupilová* (Inst. f. Hämotologie u. Bluttransfusion, Prag, Tschechoslowakei.) **Die Photooxydation der Bluteiweißstoffe. VII. Über die Änderung der Aminosäuren-Zusammensetzung. (Chem. listy **51**, 1655, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 752/758, 1958.)

Bei der Photooxydation der Proteinkomponenten des menschlichen Serums, wie Serumalbumin, γ-Globulin und Globin werden lediglich die aromatischen, heterocyklischen und schwefelhaltigen Aminosäurenreste oxydiert, wie durch chromatographische Untersuchung der Aminosäurenzusammensetzung von Hydrolysaten der Bluteiweißstoffe bestätigt werden konnte. Allein der Gehalt von Arginin nimmt dabei zu. Durch kalorimetrische Untersuchungen der Änderung des Histidin-, Tryptophan- und Tyrosingehaltes in Abhängigkeit vom Sauerstoffverbrauch wurde ein abweichendes Verhalten der Gemische von freien Aminosäuren festgestellt. Die stärksten Unterschiede sind beim Tyrosin zu beobachten, was auf unterschiedliche Sensibilität in den Molekeln der Bluteiweißstoffe schließen läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Winer, A. D.* u. *G. W. Schwert* (Dept. of Biochem., Duke Univ., School of Med., Durham, N. C., USA). **Milchsäure-Dehydrase. 4. p_H-Einfluß auf die Kinetik der Reaktion. (J. Biol. Chem. **213**, 1065–1083, 1958.)

Die p_H-Abhängigkeit der die durch kristalline Milchsäuredehydrase (MDH) aus Schweineherzen katalysierte Reaktion charakterisierenden kinetischen Konstanten wurde untersucht. Für das kinetische Verhalten dieses Systems wurde ein Modell entworfen, nach dem das während der Oxydation von Laktat erzeugte Proton durch eine ungeladene Imidazolgruppe auf der Enzymoberfläche aufgenommen und weiter das für die Reduktion des Pyruvates notwendige Proton durch eine geladene Imidazolgruppe beigesteuert wird. Außerdem ist eine nichtionisierte Sulfhydrylgruppe für die Bindung des Laktats an den Enzym-Diphosphopyridinnukleotid-Komplex notwendig, sowie für die Bindung des reduzierten Diphosphopyridinnukleotids (DPNH) an das Enzym. Den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt bei der Hinreaktion bildet die Dissoziation des MDH · DPNH-Komplexes. Eine stark p_H-abhängige Pyruvat-Inhibierung des Enzyms sowie einige deutliche Effekte des Anions auf die Reaktionsgeschwindigkeit waren zu beobachten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Derrien, Y., G. Laurent* u. *S. Bouscayrol* (Lab. de Chimie biol., Fac. de Méd. et Pharm., Marseille, Frankreich). **Die Heterogenität der Hämoglobine. II. Löslichkeit in Salzlösungen wachsender Konzentration und Heterogenität des Hämoglobins des normalen Erwachsenen. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 99–109, 1958.)

Durch Auswerten einer Reihe von durch Prüfung des Löslichkeitsverhaltens von Hämoglobinen gewonnenen Daten läßt sich zeigen, daß die in den Aussalzungskurven des HbA angedeutete Heterogenität nicht auf die Bildung mehrerer fester Phasen des gleiche Pigments mit zunehmender Salzkonzentration zurückzuführen ist. Die Individualität der zwei Gruppen Hba_1 und Hba_2 läßt das Vorliegen verschiedener normaler Hämoglobine im Blut von Erwachsenen vermuten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Donhoffer, S., I. Járai, G. Mestyán, G. Szegvári* und *I. Várnai* (Pathophysiol. Inst. d. Univ. Pécs, Ungarn). **Papierchromatische Untersuchung von Thyroxin und anderen Jodthyroxinen. (Naturwiss. **45**, 264, 1958.)

Aufsteigende Chromatographie an Papier (*Mackary-Nagel* Nr. 214); Mischung Butanol-Dioxan/2-*n*-Ammoniak 4:1:5. J-Nachweis durch Cerisulfat-Arsenigsäure-Reaktion, Photographie auf gelbunempfindlichem Dokufilm forte.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dupont, A.* (Lab. f. Organ. Chem., Univ. of Indonesia, Bogor, Indonesien). **Pteridine in den Schuppen von Fischen. (Naturwiss. **45**, 267–268, 1958.)

Nach Verarbeitung von Schuppenextrakten wird die beim Zentrifugieren überstehende klare Flüssigkeit für absteigende Chromatographie benutzt und nach Entwicklung der Chromatogramme mit 3% NH_4Cl und Butanol/5 *n* Essigsäure 2:1 die Flecken unter UV von 254 mμ aufgenommen; Befunde von 10 Fischen wurden tabelliert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Dyrbye, M., J. E. Kirk* und *I. Wang* (Division of Gerontology, Washington Univ. School of Medicine, St. Louis, Mo., USA). **Mukopolysaccharide des menschlichen Arteriengewebes III. J. Geront. **A. 13**, 149–151, 1958.)

Papierelektrophoretisch werden zwei Fraktionen untersucht, die beide mit Toluidinblau Metachromasie zeigen, sich aber in der Wanderungsgeschwindigkeit entsprechend ihrem Mukopolysaccharidgehalt unterscheiden. (Farbige Abb.)

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Jebsen-Marwedel, H.* (Gelsenkirchen/Tutzing). **Zellartige Strukturen unter fluiden Stoffpaaren. (Naturwiss. **45**, 260, 1958.)

Bei Vorkommen fluider, dem Prinzip der *Dynaktivität* (s. Kolloid-Z. **137**, 118, 1954) unterliegender Stoffe ist die an eine Gasphase angrenzende Oberfläche der Flüssigkeitspaare auf deren Homogenisierung besonders wirksam. Bei Anwesenheit

gasförmiger Partikel als Reizzentren können durch grenzflächenaktive Molekularkräfte spontan zellenartige Strukturumrisse entstehen.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Hunt, J. A.* u. *V. M. Ingram* (Med. Res. Council Unit for Molec. Biol., Cavendish Lab., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Abnormes menschliches Hämoglobin. II. Der Chymotrypsin-Abbau des Trypsin-resistenten „Kernes" („Core") von Hämoglobin A und S. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 546 bis 549, 1958.)

Zwischen den Trypsin-resistenten „Kernen" von Hämoglobin A und S wurden keine Unterschiede gefunden. Der Kern nimmt einen beträchtlichen Teil des Moleküls ein, er ist reich an aromatischen Aminosäuren und solchen mit langen unpolaren Seitenketten, jedoch arm an Lysin und Arginin. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Ingram, V. M.* (Med. Res. Council Unit for Molec. Biol., Cavendish Lab., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Abnormes menschliches Hämoglobin. I. Vergleich von normalem menschlichen und Sichelzellen-Hämoglobin durch „Fingerprinting". (Biochem. Biophys. Acta **28**, 539–545, 1958.)

Proben von menschlichem Hämoglobin von gesunden Erwachsenen und Anämie-Patienten, bei denen Sichelzellen gefunden wurden, wurde hitzedenaturiert und anschließend mit Trypsin abgebaut. Das erhaltene Peptidgemisch wurde durch zweidimensionale Papierelektrophorese und Papierchromatographie getrennt. Solche „Fingerprints" zeigen, daß sich die Hämoglobine nur in einem Peptid unterscheiden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Meduski, J.* (Krasinskiego 16 m. 161, Warzawa 32, Polen). **Der Ursprung der Biochemie der polymolekularen Verbindungen. (Rev. Pol. Acad. Sci. **2**, 29–41, 1957.)

Würdigung des Lebenswerkes von *S. J. Przylecki* und Zusammenstellung der von ihm und seinen Schülern zwischen 1928 und 1948 erzielten Ergebnisse über die Rolle der makromolekularen Verbindungen im Stoffwechsel der Organismen. Im einzelnen werden Bedeutung und Umfang des von *S. J. Przylecki* definierten Terminus „polymolekulare Verbindung", die Möglichkeit zur Klassifizierung dieser Verbindungsklasse und die Bedeutung ihrer Erforschung für Verständnis und Steuerung biochemischer Prozesse in lebenden Organismen diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Netter, H.* (Physiol.-chem. Inst. d. Univ. Kiel). **Das „zellulare Prinzip" in der heutigen Biochemie. (Dtsch. med. Wschr. **83**, 364, 1958.)

Überblick über die dem Zellstoffwechsel zugrundeliegenden energetischen und stofflichen Umsätze. Im einzelnen werden behandelt: energetische Bedeutung des Zellstoffwechsels; gemeinsame Endstrecke biochemischer Reaktionswege; Einheitlichkeit energieübertragender Verbindungen; Kapazität und Steuerbarkeit der Reaktionswege; Selbstregulierung des Zellstoffwechsels; chemische Arbeitsteilung im Bereiche der Zellstruktur; aktiver Transport und zellulares Prinzip.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Morton, J. I.* u. *H. F. Deutsch* (Dept. of Physiol. Chem., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Makroglobuline des menschlichen Serums. II. Immunochemische Eigenschaften. (J. Biol. Chem. **213**, 1119–1127, 1958.)

Sechs gereinigte Makroglobuline aus dem Serum von an *Waldenströms* Makroglobulinanämie erkrankten Patienten, sowie deren Dissoziationsprodukte wurde immunochemisch untersucht. Dabei waren bei diesen Makroglobulinen keinerlei immunologische Determinanten festzustellen, die sich nicht auch im normalen menschlichen Serum vorfänden. Die neu aggregierten und die monomeren Formen besaßen die gleichen Antigendeterminanten wie das native Makroglobulin.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pokorný, J.* (Tuberkulose-Forschungsinstit., Prag XII, Tschechoslowakei). **Der quantitative und qualitative Unterschied im Gehalt der Mykobakterien an höheren Fettsäuren. (Naturwiss. **45**, 241 bis 242, 1958.)

Whatman Nr. 3 mit Paraffinöl imprägniert, Eisessig als mobile Phase, Entwicklung mit $K_4Fe(CN)_6$, quantitative Auswertung mittels Photometrie der Größe und Intensität der Flecken am Filmnegativ.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Preiss, J. W.* (Biophys. Dept., Yale Univ., New Haven, Conn., USA). **Die Lokalisation der Invertase in Hefezellen durch Niederspannungselektronen. (Arch. Biochem. Biophys. **75**, 186–195, 1958.)

Die Invertaseaktivität von Hefezellen wurde nach Bestrahlung mit Niedervoltelektronen verschiedener Energiestufen bestimmt. Die dabei aufgenommene Funktion wurde mit theoretisch berechneten Funktionen verglichen, die aus einem Ellipsenschalenmodell für das Enzym innerhalb der Zelle abgeleitet waren. Es ist anzunehmen, daß die Invertasezone die Außenschale bis zu einer Tiefe von 500 Å umfaßt, das Enzym aber keinesfalls tiefer als 1000 Å nach dem Zellenmittelpunkt zu anzutreffen ist. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Scanu, A., L. A. Lewis* u. *F. M. Bumpus* (Div. of Res. of the Cleveland Clinic Foundation, u. The Frank E. Bunts Educational Inst., Cleveland, O., USA). **Trennung und Charakterisierung des Proteinanteiles von menschlichem α_1-Lipoprotein. (Arch. Biochem. Biophys. **74**, 390–397, 1958.)

α_1-Lipoproteinpräparate, die durch Ultrazentrifugierung aus menschlichem Serum isoliert waren, wurden zur Abtrennung ihres Proteinanteiles delipidisiert. Im Proteinrest blieben 0,6% Lipide zurück, die in der Hauptsache als Phospholipide vorlagen. Das delipidisierte Protein wurde physikalisch-chemisch charakterisiert. Durch die Lipidabtrennung erfuhr die elektrophoretische Beweglichkeit der Substanz keine Änderung. Die Werte für Sedimentationskonstante und Molekulargewicht lagen nur wenig niedriger als die für Albumin. Im Chromatogramm fiel das Fehlen der S-haltigen Aminosäuren auf. Asparaginsäure hatte N-terminale Funktion.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

3. Grenzflächenerscheinungen

b) Grenzflächenspannung und Adsorption

Delahay, P.* u. *I. Trachtenberg* (Coates Chem. Lab., Louisiana State Univ., USA). **Adsorptionskinetik und Elektrodenprozesse. II. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2094–2100, 1958.)

Der Einfluß der Adsorption nicht-reduzierbarer (nicht-oxydierbarer) Fremdsubstanzen auf kinetische Parameter für Elektrodenreaktionen und Grenzströme wird beschrieben. Die Verkleinerung des Wirkungsbereiches und die Änderung der Geschwindigkeitskonstanten und des Überführungskoeffizienten lassen sich aus der Kenntnis des Elektrodenbelags ableiten. Dieser wird durch Messungen der differentialen Kapazität der Doppelschicht bei Abwesenheit des Oxydations-(Reduktions-)mittels erhalten. – Das System Ti(IV)-Ti(III) wurde in weinsaurem Medium bei Anwesenheit von *n*-Amylalkohol, Cyclohexanol oder Thymol untersucht. Die beiden ersten Substanzen beeinflussen die Geschwindigkeitskonstante nicht, Thymol verkleinert sie merklich. Experimentelle Einzelheiten werden beschrieben, und eine Extrapolationsmethode zur weitgehenden Verhinderung von Vergiftungserscheinungen wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Elias, H. G., T. Ritscher* u. *F. Patat* (Institut für chemische Technologie der Technischen Hochschule München). **Das Problem der Membran bei osmotischen Messungen an Hochpolymeren II. (Makromol. Chem. **27**, 1–22, 1958.)

Der Einfluß von Membranen, wie sie bei osmotischen Messungen üblich sind, auf die osmotischen Meßergebnisse ist der Gegenstand der vorliegenden Untersuchung. Es werden Methoden vorgeschlagen, die eine Kontrolle und Messung der Abweichungen vom idealen Verhalten gestatten. Mögliche osmotische Meßverfahren werden diskutiert und verglichen. Es zeigt sich, daß, wenn die Fehler, die vom nichtidealen Verhalten der Membran herrühren, bestimmt und eliminiert worden sind, die osmotischen Meßergebnisse gut reproduzierbar und nicht von der Membran abhängig sind.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Fejes, P.* u. *G. Schay* (Zentralforschungsinst. für Chemie der Ungar. Akad. der Wissensch., Budapest, Ungarn). **Adsorption und Desorption von Stickstoff auf Aktivkohle. (Acta Chim. Hung. **14**, 439–452, 1958).

Die Adsorptionsisothermen von Stickstoff auf Aktivkohle wurden bei 20°, 40° und 60° mit Wasserstoff als Trägergas aufgenommen. Bis zu Atmosphärendruck erhielt man dabei lineare Isothermen. Wurde der Stickstoff aus einer sich im Adsorptionsgleichgewicht befindlichen Kolonne mit reinem Wasserstoff eluiert, so verlief der Prozeß bald nach seinem Beginn entsprechend der Kinetik 1. Ordnung. Die aus der Temperaturabhängigkeit der Geschwindigkeitskonstanten berechenbare Aktivierungsenergie ist hier praktisch gleich der aus den Ausgangsisothermen berechneten Adsorptionswärme, wie dies für den Fall reiner physikalischer Adsorption zu erwarten ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Gillespie, T.* (Suffield Experimental Station, Ralston, Alberta, Canada). **Die Ausbreitung von Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck in Papier. (J. Coll. Sci. **13**, 32–50, 1958.)

Die Ausbreitung von Flecken, die durch Flüssigkeiten mit niedrigem Dampfdruck auf verschiedenartigen Filtrierpapieren und „Printflex"-Karton erzeugt wurden, wurde untersucht. Die Ausbreitungsgeschwindigkeit und die Verteilung der Flüssigkeit in den Flecken wurde gemessen. Halbempirische Gleichungen wurden entwickelt, die die experimentellen Ergebnisse wiedergeben. Mit Hilfe der Methode kann die Größe von Tropfen bestimmt werden, da eine eindeutige Beziehung zwischen Tropfengröße und Fleckengröße besteht. Kurze Zeit nach der Aufbringung des Tropfens ist der Fleckendurchmesser D dem Tropfendurchmesser d proportional. Das Verhältnis D/d ist proportional $t^{1/6}$ (t = Zeit nach der Aufbringung).

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Chejfec, V. L.*, und *B. S. Krasikov* (Staatsuniv. Leningrad „A. A. Ždanov", Leningrad, Rußland). **Über den Charakter von Adsorptionsschichten an festen Metalloberflächen. (Žurnal fiz. Chim. **31**, 1227/34, 1957.)

An Hand eines umfangreichen experimentellen Materials konnte gezeigt werden, daß bei der Adsorption von oberflächenaktiven Stoffen an festen Elektroden die Bildung von Polyschichten mit unvollkommener Struktur möglich ist.

Die in Abhängigkeit von der Konzentration eines oberflächenaktiven Zusatzes (Caprylsäure bzw. Nonylalkohol) an verd. H_2SO_4 gemessenen Werte der Wasserstoffüberspannung $\Delta\eta$ und des Adsorptionspotentials ψ_1 haben vollständig gleichen Verlauf. Es wird gefolgert, daß die vollständig parallel verlaufenden nichtmonotonen Änderungen von $\Delta\eta$ und ψ_1 durch die Ausbildung der obengenannten Polyschichten verursacht werden. Diese Mehrfachschichten werden jedoch nur bei ganz bestimmter Beschaffenheit der Elektrodenoberfläche gebildet, wie durch Messung der Wasserstoffüberspannung $\Delta\eta$ von Campher/2n-H_2SO_4-Lösungen an Kupferelektroden verschiedenen Oberflächenzustandes (bei verschiedener Stromdichte abgeschiedenes Elektrolytkupfer und elektropoliertes Cu) gezeigt werden konnte.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Haul, R. A. W. (National Chemical Research Laboratory, South African Council for Scientific and Industrial Research, Pretoria, South Africa). **Bestimmung kleiner Oberflächengrößen durch Krypton-Adsorption.** (Angew. Chemie **68**,, 238–343, 1956.)

Für die Bestimmung von Oberflächengrößen etwa unterhalb 1 m^2/g ist die Krypton-Adsorption bei Temperaturen von — 184° bis etwa — 205° C der üblichen Stickstoffadsorptionsmethode überlegen. Die Meßtemperatur richtet sich nach Oberflächengröße und Meßgenauigkeit. Als Dampfdruck ist, im Gegensatz zum ursprünglichen Vorschlag von *Emmett*, der Sättigungsdruck von festem Krypton einzusetzen. Korrekturen für den *Knudsen*-Effekt sind erforderlich. Der Flächenbedarf des Krypton-Atoms liegt zwischen 22 und 23 $Å^2$. Zahlreiche Hinweise auf Experimentelles und Literatur.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

McDonald, R. S. (Schenectady, N. Y., USA). **Untersuchung der Wechselwirkung zwischen Hydroxylgruppen von Aerosil und adsorbierten unpolaren Molekülen mit Hilfe der Ultrarotspektrometrie.** (J. Am. Chem. Soc. **79**, 850–854. 1957.)

Die scharfe Adsorptionsbande bei 3749 cm^{-1} von vollständig entgastem Aerosil entspricht dem 0–1-Übergang der Valenzschwingung von Hydroxylgruppen an der Oberfläche. „Gebundenes" Wasser liegt vorzugsweise in Form solcher isolierter Hydroxyle vor. Die Adsorption an derartigen Oberflächen wird durch Wasserstoffbindungen bestimmt. Dabei geht die Intensität der 3749-Bande zurück und eine neue Bande niedrigerer Frequenz tritt auf.

Die verbleibende Intensität der ursprünglichen Bande ist ein Maß für die Konzentration der noch vorhandenen freien Hydroxyle, während der Frequenzunterschied zur neuen Bande der Stärke der Wechselwirkung zwischen Oberflächenhydroxyl und adsorbierten Molekülen entspricht. Für N_2, O_2, CF_4, C_2H_6, C_2H_2 und Edelgase wurden nur sehr kleine Frequenzdifferenzen gemessen. Bei A, N_2, und O_2 geht die Frequenz der Hydroxylschwingung in zwei Teilschritten zurück.

W. Blumrich (Frankfurt a. M.)

Taylor*, jr. *D.* u. *J. E. Rutzler* jr. (Case Inst. of Technol., Cleveland 6, Ohio, USA). **Beschreibung der Adhäsion mit Hilfe von Molekelmodellen. Haftfestigkeit von Polyäthylen und Polyvinylchlorid auf Metallen. (Ind. engg. Chem. **50**, 928–934, 1958.)

Um das geeignete Klebemittel für gegebene Metalloberflächen finden zu können, wurden maßstabgerechte Molekelmodelle von Hochpolymeren und Metalloberflächen – Titan, Edelstahl und Eisen – hergestellt und aufeinandergepaßt. Die Adsorptionskräfte wurden für verschiedene Kombinationen berechnet. Die geometrische Anordnung des Bindemittelmoleküls auf der Metalloberfläche hat einen starken Einfluß auf die Haftkraft der Partner. Adsorptionskräfte, die auf Grund der maximal möglichen Zahl von Wechselwirkungen berechnet wurden, sind bedeutend größer als die experimentellen Werte.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Vyroubal, Č.* u. *J. Váhala* (Forschungsinst. f. synthet. Kautschuk, Gottwaldov, Tschechoslowakei). **Oberflächenbewertung fester Stoffe mittels der Methode der Sudan-R-Sorption. (Chem. listy **51**, 1429, 1957; Coll. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 590 bis 597, 1958.)

Beschreibung einer Schnellmethode zur Bewertung der Sorptionsfähigkeit von pulverisierten und granulierten Substanzen, die sich für Adsorbentien bzw. Katalysatoren von gleicher chemischer Zusammensetzung und von größenordnungsmäßig gleicher Oberfläche gut eignet und welche auf der Adsorption von Sudanrot R (2-Anisolazo-β-naphthol) aus Toluol beruht. Die mittels dieser „R-Sorptionsmethode" gewonnenen Ergebnisse an Zink-, Magnesium- und Aluminiumoxyd, Aktivkohle und Aluminiumsilikat wurden mit den Werten für die Größe der Oberfläche verglichen, die entweder mittels der Stearinsäuresorption oder nach der BET-Methode unter Verwendung von Butadien ermittelt wurden. Die Methode wird am günstigsten bei Oberflächengrößen bis zu 100 m²/g eingesetzt. Besonders vorteilhaft ist ihre Anwendung zur Untersuchung der Änderung der Sorptionseigenschaften unter dem Einfluß variierter Herstellungsbedingungen des Adsorbens.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Halasz, I.* u. *G. Schay* (Zentralforschungsinst. für Chem. d. Ungar. Akad. d. Wissensch., Budapest, Ungarn). **Das Problem des gemeinsamen Ablaufes von absoluten Adsorptionsisothermen. (Acta Chim. Hung. **14**, 315–324, 1958.)

Die Bedeutung der in der BET-Gleichung vorkommenden sogenannten „Nettoadsorptionswärme" wird diskutiert unter besonderer Berücksichtigung der Änderungen der differentialen Adsorptionswärme als Funktion der Bedeckung des Adsorbens. Es wird gezeigt, daß die sogenannten „affinen Isothermen" einen gemeinsamen Verlauf zeigen, falls die spezifische Oberfläche durch die BET-Gleichung berechnet wird, weil (a) der aufgrund der BET-Gleichung berechnete Wert von v_m von kleineren Schwankungen der als empirisch anzusehenden Konstanten c kaum beeinflußt wird und (b) bei gleichem Adsorbat und gleicher Isothermentemperatur der Durchschnittswert der Adsorptionswärme nur in sehr geringem Maße von der Art des Adsorbens abhängt. Die Konstante c ist jedoch gerade mit der durchschnittlichen Adsorptionswärme eng verknüpft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laitinen, H. A.* u. *B. Mosier* (Noyes Chem. Lab., Univ. of Illinois, USA). **Adsorptionsisothermen durch Messungen der Kapazität der Doppelschicht. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2363–2366, 1958.)

Für eine Anzahl organischer Verbindungen wurde die momentane differentiale Kapazität der Doppelschicht einer tropfenden Quecksilberelektrode als Funktion der Konzentration bestimmt. Es zeigte sich, daß sich das Gleichgewicht spätestens bis zum Ende der Tropfenbildung eingestellt hatte. Für alle untersuchten Verbindungen konnten *Langmuir*sche Adsorptionsisothermen gefunden werden. Aus der Abhängigkeit der Adsorption vom Elektrodenpotential werden Schlußfolgerungen über die Möglichkeit eines Adsorptionsschrittes beim Reduktionsmechanismus gezogen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nagy, F.* u. *G. Schay* (Zentralforschungsinst. für Chemie der Ungar. Akad. d. Wissensch., Budapest, Ungarn). **Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wäßrigen Suspensionen. (Acta Chim. Hung. **14**, 421–437, 1958.)

Die Auflösungsgeschwindigkeit von Äthylen in verschiedenen wäßrigen Suspensionen (Al_2O_3, Talk) und unter Rühren ist formal eine Reaktion 1. Ordnung, deren Geschwindigkeitskonstante außer von der Umdrehungszahl des Rührers auch noch von der stofflichen Beschaffenheit, dem Dispersitätsgrad und der Menge des suspendierten Materials abhängt. Bei kleineren Konzentrationen ist die Geschwindigkeitskonstante größer als in reinem Wasser, in dichteren Suspensionen dagegen kleiner. Liegt die Suspension eines Adsorbens (gepulverte Aktivkohle) vor, so ergeben die auf den Zeitpunkt 0 extrapolierten Geschwindigkeiten von Adsorption und Desorption beim Auftrag gegen die Konzentration der Suspension Maximum-Minimum-Kurven. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Tykodi, R. J.* (Dept. of Chem., Illinois Inst. of Technol., Chicago 16, Ill., USA). **Adsorption bei niedriger Bedeckung. (Trans. Far. Soc. **54**, 918–921, 1958.)

Einige merkwürdige Eigenschaften der physikalischen Adsorption bei niedriger Bedeckung werden thermodynamisch diskutiert. Ferner werden Überlegungen über die Möglichkeit angestellt, auf Grund der Volumenänderungen in der festen Komponente bei Gasadsorption an Festkörpern eine Theorie der äquivalenten oder korrespondierenden Zustände für die Gas-Festkörper-Adsorption aufzustellen. *G. Reske* (Frankfurt a. M.)

c) Elektrische Grenzflächenerscheinungen

Bell, G. M.* u. *S. Levine* (Dept. of Math., Manchester Coll. of Science and Techn., Univ. of Manchester, Manchester, England). **Statistische Thermodynamik konzentrierter kolloidaler Lösungen. Teil 2. Allgemeine Theorie der Doppelschicht-

Kräfte eines kolloidalen Partikels. (Trans. Far. Soc. **54**, 785–798, 1958.)

Es wird ein allgemeiner Ausdruck für die Kraft abgeleitet, die von der elektrischen Doppelschicht auf kolloidalen Partikeln und an den Grenzen konzentrierter kolloidaler Systeme herrührt. Die Partikel können an der Oberfläche und im Innern Ladungen tragen und sie können deformierbar sein. Der Effekt der dielektrischen Sättigung in den Doppelschichten ist in den Gültigkeitsbereich eingeschlossen, aber Partikel und Medium werden als inkompressibel betrachtet. Der Ausdruck für die Kraft enthält zwei Glieder, die dem elektrostatischen Term E_e und dem Entropieterm $-TS_e$ der freien Energie nach *Helmholtz* der elektrischen Doppelschicht entsprechen. Für starre kolloidale Partikel nimmt die allgemeine Formel eine einfache Form an. Sowohl die translatorischen als auch die Rotationskräfte, die auf die Partikel wirken, können nun vollständig in Termen der Potentialverteilung im dispergierenden Medium beschrieben werden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Smith, G. W.* und *V. Stark* (Coll. of Chem. and Phys., The Pennsylvania State University, University Park, Pa., USA). **Das elektrokapillare Verhalten von Quecksilber in Schwefelsäurelösungen nach der Methode des hängenden Tropfens. (J. Phys. Chem. **62**, 195–199, 1958.)

Die Elektrokapillarkurven von Quecksilber in 10^{-6} bis 10^{-1} n H_2SO_4 wurden bestimmt, wobei die Grenzflächenspannung γ aus der Gestalt eines hängenden Quecksilbertropfens ermittelt wurde. Dieses Verfahren erweist sich als zweckmäßig, weil es gestattet, die Zeitabhängigkeit von γ, dessen Gleichgewichtswert erst nach einigen Minuten erreicht wird, zu verfolgen. Reproduzierbare Ergebnisse werden nur bei Sauerstoffausschluß erhalten. Wenn man für jeden Einzelwert des Potentials einen neuen Tropfen verwendet, erhält man bessere Resultate, als wenn man den ganzen Potentialbereich mit einem einzigen Tropfen durchmißt. In 10^{-3} n H_2SO_4 liegt das Maximum der Elektrokapillarkurve bei 1,02 Volt, gemessen gegen die Hg, Hg_2SO_4, 1 n H_2SO_4-Elektrode, und 429 dyn/cm. *H. Lange* (Düsseldorf)

d) Heterogene Katalyse

Wiener, H. B.* u. *P. W. Young* (Imperial Chem. Inds. Ltd., Phys. Chem. Group, Billingham, Co. Durham, England). **Schalleinfluß auf heterogene Katalyse. (J. Appl. Chem. **8**, 336–341, 1958.)

In einer stationären Schallwelle, die von einem *St.-Clair*-Generator, der etwa 0,05 W/cm² bei 13,5 Hz leistete, erzeugt wurde, stieg die Zersetzungsgeschwindigkeit von Ameisensäure an einem erhitzten Nickelkontakt um etwa 50%, die von Ammoniak um etwa 15%, während die Hydrierung von Äthylen unbeeinflußt blieb. Die Geschwindigkeitszunahme lief einer verstärkten Wärmeabgabe vom Kontaktdraht parallel, die dann einsetzte, wenn man die Schallintensität oder die Lage des Kontaktnetzes im Schallfeld variierte; man führt den Effekt auf verstärkten Massenübergang zurück. Die Ergebnisse an Ameisensäure und Ammoniak entsprechen einer Reaktion 0. Ordnung hinsichtlich der Konzentration dieser Substanzen, die begleitet ist von einer Inhibierung durch die Reaktionsprodukte, welche nach 1. Ordnung verläuft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Rienäcker, G.* (Inst. für Katalyseforsch., Rostock der Deutschen Akad. der Wissensch., Berlin). **Elektronenbindung in festen Katalysatoren und ihre Beziehung zu den katalytischen Eigenschaften. (Acta Chim. Hung. **14**, 173–195, 1958.)

Experimentell konnte ein Zusammenhang zwischen dem Bindungszustand der Elektronen und katalytischen Eigenschaften sowohl bei metallischen Katalysatoren, wie auch bei Oxyden nachgewiesen werden. Auf Grund der von *Dowden* entwickelten Vorstellungen konnten die experimentellen Ergebnisse an Metallen und Legierungen im Zusammenhang mit den Bildungsverhältnissen der Elektronen befriedigend gedeutet werden. Sowohl die Ergebnisse an den Übergangsmetallen und ihren Legierungen, als auch die an den Überstrukturphasen lassen sich auf die Elektronenbindungsverhältnisse im Sinne des Bändermodells zurückführen. Bei geeigneten Oxydsystemen sind die Elektronenverhältnisse ebenfalls so weit bekannt, daß in günstigen Fällen Beziehungen zu den katalytischen Eigenschaften wenigstens dem Vorzeichen nach richtig gefunden werden konnten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

4. Kolloide Systeme

a) Dispersionen

Biffl, M.* u. *B. Tezak* (Lab. of Phys. Chem., Fac. of Sci., Univ. of Zagreb, Jugoslawien). **Der Fällungsprozeß. XIV. Gleichzeitige Koagulation der gemischten Systeme von Silberhalogeniden, Silbercyanid und Silberthiocyanat durch einwertige Gegenionen. (Croatica Chem. Acta **30**, 9–14, 1958.)

Die tyndallometrische Untersuchung der Koagulation der Systeme AgCl-AgBr, AgCl–AgJ und AgCl-AgCN ergab, daß die weniger lösliche Komponente zuerst vollständig gefällt wird, Danach gefälltes AgCl stabilisiert die gebildeten Kolloidteilchen. Im System AgBr–AgJ nehmen beide Komponenten an der Bildung des Kristallgitters und der Stabilisierung der Teilchen teil. Das gleiche kann für das System AgCl–AgSCN angenommen werden, wenn auch nicht mit gleicher Sicherheit.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Cernicki, B.* u. *B. Tezak* (Lab. of Phys. Chem., Fac. of Science, Univ. of Zagreb, Zagreb, Jugoslawien). **Der Fällungsprozeß. XVII. Untersuchung der gleichzeitigen Fällung von Silberhalogeniden mit Silbercyanid und Silberthiocyanat. (Croatica Chem. Acta. **30**, 1–7, 1958.)

Gemischte binäre Systeme wurden durch gleichzeitige Fällung eines Silberhalogenides mit Silbercyanid oder -thiocyanat dargestellt und ihre Bildung tyndallometrisch verfolgt. Das Verhältnis der Konzentrationen von Halogenid und Cyanid bzw. Thiocyanat wurde über einen weiten Bereich variiert. Einige dieser Systeme lieferten gut reproduzierbare Fällungskurven, die auf die Bildung gemischter Kristalle schließen lassen, während in anderen Fällen nur Trübungsfelder erhalten wurden. *R. Duden* (Frankfurt a. M.)

Cowan, C. T.* u. *D. White* (Gas. Res. Dpt., Univ., Leeds 2, England). **Der Mechanismus der zwischen Natrium-Montmorillonit und verschiedenen primären aliphatischen Ammoniumsalzen auftretenden Austauschreaktionen. (Trans. Far. Soc. **54**, 691–697, 1958.)

Die Kationen-Austauschreaktionen zwischen Montmorillonit und verschiedenen primären ali-

phatischen Ammoniumsalzen wurden untersucht. Es werden Werte für die freie Energie des Ionenaustauschs für die verschiedenen Amine angegeben. Aus den Ergebnissen wird ein Mechanismus des Ionenaustauschs in diesem System abgeleitet und eine Erklärung für die Adsorption von Aminen durch den Ton unterhalb der Kationenaustausch-Kapazität vorgeschlagen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Nagakane, T.* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Bildung von kolloidalem Bariumsulfat in wäßrigem Alkohol. (J. Sci. Hiroshima Univ. **A 20**, 139–142, 1957.)

Beschreibung der Herstellung stabiler Sole von Bariumsulfat in 50%igem wäßrigen Alkohol durch Vereinigen der Lösungen von $BaCl_2$ und K_2SO_4 in diesem Lösungsmittel, wobei $BaCl_2$ im Überschuß vorliegen muß. Die Peptisationsgeschwindigkeit der primären Aggregate durch Ba-Ionen ist vom Alter der Fällung abhängig; frische Niederschläge lassen sich im Gegensatz zu gealterten schnell peptisieren. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Paine, H. H.* (Dept. of Phys., Univ. of the Witwaterstrand, Johannesburg, S. Africa). **Elektrophorese in Kupferoxydsolen. Teil 3. – Adsorption von Ionen an den Partikeln. (Trans. Far. Soc. **54**, 241–249, 1958.)

Wenn Elektrolyte in Kupferoxydsole hineingebracht werden, werden die Anionen durch die positiven Partikel adsorbiert. Durch Ionenaustausch werden sie durch OH^- und vielleicht bis zu einem gewissen Grade durch HCO^-_3 ersetzt, da CO_2 in Spuren anwesend ist und HCO^-_3 adsorbiert wird. Dieser Austausch kann oft durch Messung der Leitfähigkeit des Sols bei Zusatz verschiedener Mengen Elektrolyt verfolgt werden. Bei $CuSO_4$ ist zum Beispiel die Adsorption deutlich zu erkennen, da die Ionen, die SO_4^- in der Lösung ersetzen, mit Cu^{++} assoziieren und dadurch beide als Ladungsträger ausfallen. Wenn $KHCO_3$ zu einem starken Sol hinzugefügt wird, können die OH^--Ionen, die in der Lösung an die Stelle der HCO_3-Ionen treten, an ihrem hohen Ionenleitvermögen erkannt werden. Durch die Experimente mit den Kupfersalzen können die Adsorptionskurven für die Anionen bestimmt werden. Die Adsorption von Sulfationen erscheint, bezogen auf die Äquivalente, 15mal so groß wie die von Chloridionen.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Williams, F. V.* u. *R. A. Ruehrwein* (Monsanto Chemical Co., Chem. Res. Dept., Res. and Engg. Div., Dayton, Ohio, USA). **Die Einwirkung von Polyelektrolyten auf die Fällung von Calciumcarbonat. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 4898–4900, 1957.)

Es wurde die Einwirkung von Na-Polymethacrylat und dem Isobutylen/Maleinsäureanhydrid-Copolymeren (Ammoniakaddukt) auf die Fällung von Calciumcarbonat untersucht. Die Zeit vor Beginn der Fällung wird verlängert, die Fällungsgeschwindigkeit wird herabgesetzt und die Menge des Niederschlags verringert. Die $CaCO_3$-Kristalle sind verzerrt. Die Autoren versuchen, die Beobachtungen unter Einschluß der Polymeradsorption zu erklären. *R. Duden* (Frankfurt a. M.)

Takiyama, K.* (Inst. for Chem. Res. Kyoto Univ., Takatsuki, Osaka, Japan). **Bildung und Alterung von Niederschlägen. VI. Morphologie der Kristalle in verschiedenen Vanadiumpentoxydsolen durch Elektronenmikroskopie. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 329–332, 1958.)

Vanadiumpentoxydsole wurden nach den Methoden von *Biltz, Müller* und durch Ionenaustausch hergestellt und die Partikel der Sole elektronenmikroskopisch beobachtet. Die Kristalle des „*Biltz*-Soles" waren zunächst kleine Fibrillen, die beim Altern in lange faserförmige Kristalle übergingen. Im „*Müller*-Sol" sowie in den durch Ionenaustausch hergestellten Solen fand man Fibrillen bzw. Nadeln, die kaum mehr wuchsen. Das Wachstum der Faserkristalle im „*Biltz*-Sol" dürfte auf Umkristallisieren der Fibrillen zurückgehen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

b) Emulsionen

Miura, M.* u. *C. Uno* (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Untersuchungen über die Stabilität elementarer Emulsionströpfchen. (J. Sci. Hiroshima Univ. **A 20**, 171–176, 1957.)

Die Stabilität von Benzoltröpfchen in wäßrigen Lösungen von Natrium-alkyl (C: 16–18)-naphthalinsulfonat wurde mit einer einfachen Apparatur verfolgt. Bei einer Konzentration, die der kritischen Konzentration der Micellenbildung der Seife entspricht, trat ein Stabilitätsmaximum auf, das bei 35° und höheren Temperaturen nicht mehr zu beobachten war. Es wird angenommen, daß unterhalb der kritischen Konzentration nur ein monomolekularer Film an der Grenzfläche Öl/Wasser entsteht, darüber aber eine zweite Schicht von Seifenmolekeln adsorbiert wird, deren Kohlenwasserstoffschwänze dann zur wäßrigen Phase gerichtet sind. Solche Tropfen sind im wäßrigen Medium instabil und zeigen Tendenz zur Vereinigung mit der Ölphase. Bei höheren Temperaturen wird die sekundäre Adsorptionsschicht instabil, und die Tröpfchen verhalten sich hydrophil, weshalb bei der kritischen Konzentration kein Stabilitätsmaximum mehr auftritt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Nawab, M. A.* u. *S. G. Mason* (Pulp and Paper Res. Inst. of Canada and Dept. of Chem. McGill Univ., Montreal, Quebec, Canada). **Die Herstellung einheitlicher Emulsionen durch elektrische Dispersion. (J. Colloid Sci. **13**, 179–187, 1958.)

Es wird eine Methode zur Herstellung von Emulsionen, deren Größenverteilung sich über einen kleinen Bereich erstreckt, beschrieben. Dabei wird die disperse Phase zunächst als Aerosol gebildet. Die Methode ist von allgemeiner Anwendbarkeit, sie ist besonders geeignet für die Herstellung genau bekannter Konzentrationen der dispergierten Phase und hat eine Anzahl von Vorteilen gegenüber konventionellen Methoden der Herstellung von Emulsionen. Die theoretischen Grundlagen des Prozesses werden erörtert, jedoch wird keine quantitative Erfassung der auftretenden Phänomene gegeben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Watanabe, T.* u. *M. Kusui* (Lab. of Biophys. Chem., Coll. of Agricult., Univ. of Osaka Prefecture, Sakai, Japan). **Über den Mechanismus des Zusammenfließens von Tropfen an einer Öl-Wasser-Grenzfläche. (Bull. Chem. Soc. Japan **31**, 236–243, 1958.)

Die Stabilität von Tropfen an einer Öl-Wasser-Grenzfläche wurde in Gegenwart von verschiedenen

Emulgatoren (Natriumdodecylsulfat, Cetyl-oxymethyl-trimethylammoniumchlorid, den Lauryl-, Cetyl- und Oleyläthern des Polyäthylens, Sorbitandistearat, Sorbitan-monooleat und Cholesterol) untersucht. Zur Aufklärung des Prozesses des Zusammenfließens verwendete man dabei gefärbte Tröpfchen (Öl oder Wasser). Die Meßergebnisse sprechen dafür, daß primär beim Stoßen an die Grenzfläche Öl-Wasser eine teilweise Zerstörung der Emulgatorschicht um die Tröpfchen an den Stellen eintritt, die direkt an die 2. Phase stoßen. Die Unstetigkeitsstelle in der funktionellen Darstellung der Abhängigkeit der Gesamtzahl der vorhandenen individuellen Tröpfchen von der Zeit ihrer Existenz, d. i. bis zum Zeitpunkt des Beginns von Tropfenvereinigung, charakterisiert die Stabilität der Emulsionen. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Raudenbusch, H.* (Hamburg). **Betrachtungen zum Aufbau und grundsätzlichen Verhalten der Bitumenemulsionen. (Bitumen, Teere, Asphalte, Peche **9**, 181–186, 1958.)

Übersichtsreferat unter besonderer Herausstellung der grundsätzlichen Unterschiede zwischen anionaktiven und kationaktiven Emulsionen. Neben der Behandlung der physikalisch-chemischen Grundlagen von Emulgierung und Emulgatorwirkung werden die Mechanismen von Bitumenemulgierung und Brechung der Bitumenemulsion diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

d) Assoziationskolloide

Debye, P.* und *W. Prins* (Dept. of Chem., Cornell Univ., Ithaca, N. Y., USA.) **Mizellare Dispersion von α-Monoglyzeriden in Benzol und Chlorbenzol. (J. Colloid Sci. **13**, 86–98, 1958.)

Aus Lichtstreuungsmessungen an Lösungen der α-Monoglyzeride der Fettsäuren von C_{10} bis C_{18} in Benzol und Chlorbenzol wurden die mittleren Mizellengewichte $\overline{M}_w$ ermittelt. Die Lichtstreuung wird durch kleine Mengen von Verunreinigungen, wie Fettsäuren oder Glycerin, erheblich verstärkt, während Spuren von Wasser nur einen geringfügigen Einfluß haben. Mit steigender Kettenlänge der Fettsäurekomponente nimmt $\overline{M}_w$ ab. Dieser Befund läßt sich auf Grund einer von *Reich* (Ref. Kolloid-Z. **149**, 149, 1956) vorgeschlagenen Theorie der Mizellbildung nichtionogener grenzflächenaktiver Stoffe erklären. In Chlorbenzol ist $\overline{M}_w$ kleiner als in Benzol. In Chloroform werden jedoch überhaupt keine Mizellen gebildet. Aus Infrarotspektren geht hervor, daß bei Lösungen in Benzol intermolekulare H-Brückenbindungen in den Mizellen vorhanden sind, während sich bei Lösungen in Chloroform nur intramolekulare H-Brücken bemerkbar machen. *H. Lange* (Düsseldorf)

Choh-Mei, L.* u. *H. Tzu-Ching* (Dept. of Chem., Peking Univ., Peking (Chinesische Volksrepublik). **Untersuchungen über die Aktivitätskoeffizienten von Nichtelektrolyten in wäßrigen Salzlösungen. II. Der Einfluß von fettsauren und quaternären Ammoniumsalzen auf die Löslichkeit von Naphthalin in Wasser. (Acta Chim. Sinica **24**, 174–186, 1958.)

Mit zunehmender Zahl der C-Atome bei den Natriumsalzen der verwendeten Fettsäuren oder quaternären Ammoniumbromiden in wäßriger Lösung nimmt die Fähigkeit zum Aussalzen von Naphthalin zunächst ab und geht dann in steigendes Dispersionsvermögen über. Diese Ergebnisse stützen qualitativ die von den Autoren vorgelegte Theorie, nach der der Salzeffekt einerseits durch den Gleichgewichtszustand zwischen der gegenseitigen elektrostatischen Beeinflussung von Ion und Wasserdipol, andererseits durch den Dispersionseffekt zwischen Ion und Nichtelektrolytmolekel bedingt wird. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Sawyer, W. M.* und *F. M. Fowkes* (Shell Development Company, Emeryville, Cal., USA). **Wechselwirkung zwischen anionischen Waschmitteln und bestimmten polaren aliphatischen Verbindungen in Schäumen und Mizellen. (J. Phys. Chem. **62**, 159–166, 1958.)

Die Schaumstabilität anionaktiver Waschmittel wird durch Zusatz nicht-ionogener oberflächenaktiver Stoffe im allgemeinen erhöht. Versuche ergeben, daß die Zunahme der Schaumstabilität stark von der Art des Waschmittels abhängt, und zwar nimmt sie für einen gegebenen Zusatzstoff in der Reihenfolge steigender Oberflächenspannung der mizellaren Lösungen des Waschmittels zu. Die Wirksamkeit der Zusatzstoffe wird bei gegebenem Waschmittel im allgemeinen mit abnehmender Oberflächenspannung der gesättigten Lösung dieses Stoffes und mit zunehmender Herabsetzung der kritischen Mizellbildungskonzentration des Waschmittels durch den Stoff größer. Aus theoretisch abgeleiteten Gleichungen, nach denen das Mengenverhältnis der beiden Komponenten in den gemischten Adsorptionsfilmen aus den Oberflächenspannungen der Mischlösungen berechnet werden kann, geht hervor, daß mit den erwähnten Einflüssen, welche eine Erhöhung der Schaumstabilisierung hervorrufen, auch eine Vermehrung des Molenbruchs des Zusatzstoffes im Film parallel geht. Durch diesen Befund wird die Annahme gestützt, daß die Schaumstabilisierung mit der Bildung eines gemischten Adsorptionsfilmes, der überwiegend aus dem nichtionogenen Zusatzstoff besteht, zusammenhängt, zumal da aus früheren Arbeiten bekannt ist, daß solche Filme eine hohe Oberflächenviskosität haben. Auch in den Mizellen wird der Zusatzstoff angereichert; jedoch ist hier der Molenbruch wesentlich kleiner als im Adsorptionsfilm. *H. Lange* (Düsseldorf)

Kitahara, A.* (Dept. of Chem., Toho Univ., Narashino, Chita, Japan). **Untersuchungen über Mieellenbildung in unpolarem Lösungsmittel. (Bull. chem. Soc. Japan **31**, 288–291, 1958.)

Die scheinbare mittlere Aggregationszahl (Z) für Dodecylammoniumcarboxylat in Cyclohexan erhielt man aus Messungen der Dampfdruckerniedrigung unter Verwendung eines Thermistorpaares. Die Konzentration der Monomeren (C_1) wurde aus den Gleichungen von *Kreuzer* (Z. phys. Chem. **B 53**, 213, 1942) berechnet. C_1 erwies sich dabei als konzentrationsunabhängig. Die wahre Aggregationszahl (λ) erhielt man bei Voraussetzung von monodispersen Micellen. Die aus C_1 extrapolierte kritische Micellenkonzentration stimmte hier annähernd mit den nach anderen Methoden ermittelten Werten überein. Die Änderung des Wärmeinhaltes, die der Micellenbildung parallelläuft, wurde aus der Änderung der kritischen Micellenkonzentration mit der Temperatur und aus der Temperaturabhängigkeit der Gleichgewichtskonstante für die λ-mere Aggregation berechnet. Beide Werte stimmen ziemlich gut miteinander überein. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

*Miura, M. u. T. Matsumoto (Dept. of Chem., Fac. of Sci., Hiroshima Univ., Hiroshima, Japan). **Die kritische Micellenkonzentration von Natriumdodecylsulfat.** (J. Sci. Hiroshima Univ. **21**, 51–56, 1957.)

Natriumdodecylsulfat wurde in extremer Reinheit dargestellt und mit diesem Präparate die kritische Konzentration der Micellenbildung auf vier verschiedenen Wegen bestimmt. Man fand 0,0085 molar durch Messung der Oberflächenspannung der Lösungen (25°), 0,0088 molar durch Viskositätsbestimmung (25°), 0,0082 molar durch Leitfähigkeitsmessungen (25°) und 0,0072 molar durch Verfolgung der Farbänderung bei Gegenwart von Pinacyanolchlorid (Raumtemperatur).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

e) Gele

*Cruickshank, E. H. u. P. Meares (Chem. Dept. Univ. of Aberdeen, Aberdeen, Großbritannien). **Die Thermodynamik des Kationenaustauschs. Teil 3. Thermodynamische Eigenschaften von Harzen mit Kationenmischungen.** (Trans. Far. Soc. **54**, 174–185, 1958.)

Selektivitätskoeffizienten und kalorimetrische Wärmen des Austauschs wurden bei 25° C für die Kationenpaare Wasserstoff und Kalium, Kalium und Caesium und Wasserstoff und Strontium an Polystyrolsulfonsäureharz Zeo-Karb 225 in Abhängigkeit von der Harzzusammensetzung bestimmt. Aus den experimentellen Resultaten wurden die partiellen äquivalenten freien Energien, Enthalpien und Entropien der verschiedenen Sulfonate in den Harzmischungen als Funktionen der Kationenkonzentrationen im Austauscher abgeleitet. Diese Daten werden auf Grund von Theorien über die Natur der Harzphase diskutiert. Es wird geschlossen, daß die austauschenden Gruppen des Harzes keinen einheitlichen Charakter besitzen, sondern verschiedene Aktivitäten zeigen. Die Ursachen für diese Unterschiede werden diskutiert.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

*Sobotka, H. u. N. Czeczowiczka (Dept. of Chem., Mount Sinai Hospital, New York, N. Y., USA). **Die Gel-Bildung von Salzlösungen der Gallensäuren.** (J. Colloid Sci. **13**, 188–191, 1958.)

Die in bakteriologischen Medien zufällig beobachtete Gel-Bildung von wäßrigen Salzlösungen der Gallensäuren wurde näher untersucht. Diese Erscheinung wurde bei Desoxycholsäure und Lithocholsäure, jedoch nicht bei Cholsäure und konjugierten Gallensäuren festgestellt. Sie läuft gleichzeitig mit der kristallinen Ausfällung ab oder geht ihr voraus. Der maximale Effekt tritt auf bei p_H 7, bei höheren Gallensäurekonzentrationen kann er zwischen p_H 6,4 und 7,8 beobachtet werden. Unter bestimmten Bedingungen treten kugelige Gel-Teilchen auf, die ein Gel innerhalb des Gels bilden können.

Das Phänomen und seine Spezifität werden auf der Grundlage der spezifischen Molekülkonfiguration der Gallensäuren erklärt. Die Analogie zur Gelbildung von Bromphenolblau-Lösungen wird diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

5. Makromolekulare Substanzen

a) Natürliche Makromoleküle (Proteine, Kohlehydrate, Nucleinsäuren, Kautschuk)

*Hill, T. L. (Dept. of Chem., Univ. of Oregon, USA). **Mögliche biologische Einflüsse eines elektrischen Feldes auf Nukleinsäuren oder Proteine.** (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2142–2147, 1958.)

Die Einwirkung eines elektrischen Feldes kann die relative Stabilität zweier verschiedener Zustände oder Konfigurationen eines makromolekularen Systems verändern. Das Gleichgewicht wird durch das Feld derart verschoben, daß der Zustand größerer Polarisierbarkeit begünstigt wird. Die beiden hier betrachteten spezifischen Fälle sind a) die mögliche Trennung zweier Molekülketten der Desoxyribonukleinsäure durch Anlegen eines elektrischen Feldes und b) der Einfluß eines Feldes auf die Elastizität einer Proteinkette. Im ersten Fall sind die beiden Zustände gepaarte und getrennte Ketten, im zweiten lange und kurze Ketten. Die Auswirkung auf Kernteilung und Muskelarbeit und die Analogie bei Zustands- und Eigenschaftsänderungen biologischer Membranen durch Membranpotentialänderungen werden diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Husemann, E., B. Fritz, R. Lippert, B. Pfannemüller u. E. Schupp (Inst. f. makromolek. Chemie d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über natürliche und synthetische Amylose. VIII. Molekülgröße und Molekulargewichtsverteilung von synthetischer Amylose. (1. Teil).** (Makromol. Chemie **26**, 181–198, 1958.)

Das wichtigste Unterscheidungsmerkmal zwischen künstlicher und natürlicher Amylose ist in der einheitlichen Größe des Naturproduktes zu suchen, während sich das enzymatisch synthetisierte Polymere aus einem Gemisch aller möglichen Kettenlängen zusammensetzt und außerdem geringeren Polymerisationsgrad aufweist. Da das künstliche Polysaccharid ausflockt, glaubte man durch die Wahl eines Wasser-Formamidgemisches als Lösungsmittel Makromoleküle von größerem Polymerisationsgrad herstellen zu können. Die niedrigen osmotisch gemessenen Molekulargewichte des $2^1/_2$ Azetats widerlegen diese Erwartungen.

In der Annahme, das Enzym Phosphorylase wäre nur befähigt, ein sehr kurzes, aber einheitliches Molekül aufzubauen, während ein zweites, bisher unbekanntes Ferment in vivo die Synthese vollendet, wurden Proben aus der Reaktionslösung fraktioniert ausgefällt und auf ihre Molekulargewichtsverteilung hin untersucht.

Zur Aufklärung des Reaktionsmechanismus wurde das Verhältnis von markierten Startermolekülen zu der Zahl der gebildeten Amyloseteilchen bestimmt. Der Befund, daß 17mal mehr Amylosemoleküle gebildet wurden, als Startermoleküle vorhanden waren, kann auf die Existenz eines hydrolysierenden Enzyms in der Phosphorylase zurückgeführt werden.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

*Husemann, E., B. Fritz, R. Lippert u. B. Pfannemüller (Inst. f. makromol. Chemie d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über natürliche und synthetische Amylose. IX. Molekülgröße und Molekulargewichtsverteilung von synthesischer Amylose. (2. Teil).** (Makromol. Chemie **26**, 199–213, 1958.)

Mit Hilfe des Enzyms Phosphorylase künstlich hergestellte Amylosemoleküle besitzen nur dann hohe Polymerisationsgrade, wenn ein hydrolysierendes Ferment, die Phosphorylase, durch Erhitzen inaktiviert wird. Auch die Zahl der Startermoleküle entspricht vollkommen den Amylosemolekülen; nur im Bereich von über 20% Umsatz ist aus der Molekulargewichtsverteilung auf einen uneinheitlichen Molekülbau zu schließen. Der Reaktionsmechanismus der Synthese läßt sich als Vielkettenmechanismus beschreiben. Unter bestimmten experimentellen Bedingungen kann eine Amylose aufgebaut wer-

den, die dem Naturprodukt aus Kartoffelstärke in bezug auf Löslichkeit und Polymerisationsgrad nahezu gleichkommt. Ein Darstellungsweg für starterfreie Phosphorylase-Fermente wird angegeben. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Baxter, C. F.* u. *R. V. van Reen* (Dept. of Biochem., Med. Res. Inst., City of Hope Med. Center, Duarte, Calif., USA). **Die Oxydation von Sulfid zu Thiosulfat durch Metall-Protein-Komplexe und durch Ferritin. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 573–578, 1958).

Als sulfid-oxydierende Substanzen wurden Metalle, Metall-Chelate und Metall-Protein-Komplexe untersucht. Die Bedingungen für die beste katalytische Wirksamkeit in diesen Systemen werden beschrieben. Setzt man Eisen (II) oder Eisen (III) in physiologischen Konzentrationen einem inerten Protein zu, so wird ein dem biologischen sulfidoxydierenden System der Rattenleber analoges System geschaffen. Ferritin, ein natürliches eisenhaltiges Protein, oxydiert Sulfid 45mal schneller zu Thiosulfat als aktiver Rattenleberextrakt. Aus den katalytischen Eigenschaften des Ferritins wird eine neue physiologische Funktion für dieses Protein, dessen Wirksamkeit wesentlich auf seinem Eisengehalt beruht, abgeleitet.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Beers, R. F.*, jr. (Robert W. Johnson Lab. of the Bowles Res. Fund, Children's Hosp. School. Inc., Baltimore, Md., USA). **Polynukleotide. IV. Die Rolle von Salzen und Magnesium bei der Polymerisation von Ribonukleotiden durch Polynukleotid-Phosphorylase. (Arch. Biochem, Biophys. **75**, 497 bis 507, 1958.)

Die Geschwindigkeit der Synthese von Polyadenylsäure durch Polynukleotid-Phosphorylase stieg bei Salzzugabe (abgesehen von Mg-Salzen) an. Die Aktivierung durch Salze rührt von einer Abnahme der *Michaelis*-Konstanten her. Hohe Mg-Konzentrationen wirken inhibierend. Anstieg von Salz- oder Substratkonzentration kehren diesen Effekt um. Am stärksten ist die Inhibierung durch Mg bei hohen p_H-Werten. Somit wird die p_H-Aktivierungskurve stark durch das gegenseitige Verhältnis von Mg, Salz und Substrat beeinflußt. Man vermutet, daß der Haupteffekt des Salzes auf die Reaktion zwischen Enzym und Substrat ausgeübt wird. während Mg diejenigen Reaktionen steuert, die auf die Bildung des Enzym-Substrat-Komplexes folgen. Es wird angenommen, daß die Inhibierungswirkung des Mg primär gegen das Enzym gerichtet ist. Die Rolle des Mg-Substrat-Komplexes wird diskutiert.
E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Edelhoch, H.* (Nat. Inst. of Health Bethesda, USA). **Die Denaturierung von Pepsin. I. Makromolekulare Veränderungen. (J. Amer. Chem. Soc. **79**, 6100–6109, 1957.)

Pepsin, auf zwei verschiedenen Wegen mit Alkali denaturiert, wurde mit Hilfe von elektrophoretischen, Viskositäts-, Lichtstreuungs- und Diffusionsmessungen untersucht und seine Sedimentationskonstante in der Ultrazentrifuge bestimmt. Als Ergebnis wurde festgestellt, daß: die Sedimentationsgeschwindigkeit unbeeinflußt blieb vom p_H-Wert, obgleich gegenüber nativem Pepsin geringere Werte für die Sedimentationskonstante erhalten wurden; die Abhängigkeit der red. spezifischen Viskosität von der Konzentration bei verschiedenen Ionenstärken lineare Kurven ergab mit teils positiver, teils negativer Neigung; die 90°-Streuung, verglichen mit nativem Pepsin, auf 60% ihres ursprünglichen Wertes zurückging. Elektrophoretische Analysen ließen im wesentlichen 3 verschieden schnelle Komponenten hervortreten, während das native Pepsin eine Substanz mit nur einer definierten Beweglichkeit darstellt. Auf Grund des Untersuchungsbefundes kann man sich die Struktur des denaturierten Pepsins vorstellen analog einer lose gewickelten Drahtspule.
H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Gordon, M. P.* u. *M. Staehelin* (Virus Lab., Univ. of California, Berkeley 4, Calif., USA). **Der Einbau von 5-Fluor-uracil in die Nukleinsäure des Tabakmosaikvirus. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2340–2341, 1958.)

Aus den Ergebnissen elektrophoretischer und UV-spektralanalytischer Untersuchungen geht hervor, daß bei Anwesenheit von 5-Fluor-uracil gezüchteter Tabakmosaikvirus nur etwa $^2/_3$ des normalen Uracilgehaltes aufweist, während der Rest durch 5-Fluor-uracil ersetzt ist. Die Ausbeute des Virus beträgt 50% der Menge, die man bei Abwesenheit von Fluor-uracil erhält. Substituierter Virus produziert jedoch nach Übertragung auf einen neuen Wirt die gleiche Menge Virus wie der unsubstituierte Virus. Auch die nach der Detergentien-Methode isolierte Nukleinsäure zeigt infektiösen Charakter.
A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Husemann, E., R. Lippert* u. *B. Pfannemüller* (Inst. f. makromol. Chemie d. Univ. Freiburg i. Br.). **Über natürliche und synthetische Amylose. X. Über das hydrolysierende Enzym in Kartoffelphosphorylase. (Makromol. Chemie **26**, 214–115, 1958.)

Bei der Untersuchung, ob das hydrolysierende Enzym der Kartoffelphosphorylase bevorzugt Ketten von bestimmter Länge abbaut, wurde gefunden, daß der Polymerisationsgrad solcher Stärkelösungen nur von der Aktivität der Phosphorylase und ihrem hydrolysierenden Ferment abhängt. Glieder bestimmter Kettenlänge wurden jedoch nicht abgespalten. Eine Reindarstellung des Enzyms durch Elektrophorese gelang nicht, weil auch in den Unterfraktionen noch ungefähr gleichgroße hydrolysierende Aktivität festgestellt wurde; dagegen ließ es sich durch fraktionierte Fällung mit Aceton isolieren (wegen der geringen Mengen allerdings unrein.) Ein Vergleich der von *Bernfeld* als Isophosphorylase bezeichneten Substanz mit dem hydrolysierenden Enzym lieferte das Ergebnis, daß beide Stoffe hinsichtlich ihrer Wirkung identisch sind. IhrVerhalten ist mit Speichel-α-Amylase zu vergleichen. *H. Barthel* (Frankfurt a. M.)

Kiese, M.* u. *H. Kurz* (Pharmakolog. Institute der Univ. Marburg-Lahn und Tübingen). **Protein-Verbindungen des Fermenthämins. (Biochem. Z. **330**, 177–192, 1958.)

Die Adsorptionsspektren der in Boratlösung von $p_H = 9$ gebildeten Verbindungen des Fermenthämins mit einer Reihe von Proteinen, wie Globin, Plasma-Albumin und dem metallbindenden β_1-Globulin wurden aufgenommen, ebenso für die Komplexe dieser Fermenthämin-Proteine mit Kohlenoxyd und Nitrobenzol. Dabei erwiesen sich die drei Fermenthämin-Proteine als verschieden gegenüber dem sauerstoffübertragenden Ferment. In stark alkalischer Lösung bildeten diese Proteine

Hämochrome mit dem Fermenthäm, doch zeigten diese Unterschiede gegenüber dem Pyridin-Hämochrom. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Klotz, I. M., J. Ayers, J. Y. C. Ho, M. G. Horowitz* u. *R. E. Heiney* (Chem. Lab. of Northwestern Univ., USA). **Wechselwirkungen von Proteinen mit Disulfid-Komponenten: Einige Folgerungen für den Elektronentransport in Proteinen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2132-2141, 1958.)

Die Reaktionen von Serumalbumin, β-Lactoglobulin und Ovalbumin mit einer Disulfid-Verbindung wurden durch photometrische Titration und Gleichgewichtsdialyse untersucht. Die Sulfhydrylgruppen des Ovalbumins reagieren mit der Disulfidgruppe so, wie man es bei Mercaptanen niedrigen Molekulargewichts findet, während andererseits die SH-Gruppen von Serumalbumin oder β-Lactoglobulin mit den Disulfiden gemischte Reaktionsprodukte liefern, deren Bildung schwierig durch einen einfachen Mechanismus zu erklären ist. Für den Elektronentransport bei dieser Reaktion wird ein Durchgang von Hydrid-Ionen durch das Hydratationsgitter des Proteins angenommen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kováts, Z.* (Inst. für allg. u. anorg. Chem. der *L. Eötvös* Univ., Budapest, Ungarn). **Biuretreaktion der Proteine. VII. Untersuchung der Hydrolyse von verschiedene Mengen Kupfer enthaltenden Gliadin-Biuretkomplexen. (Acta Chim. Hung. **15**, 9–18, 1958.)

Die bei 25° verlaufende Hydrolyse der Biuretkomplexe des Gliadins mit verschiedenem Kupfergehalt wurde bei einer Proteinkonzentration der Lösung von 1% in 1-n NaOH untersucht. Durch papierchromatographische Bestimmung der freien Aminosäuren konnte man bestätigen, daß durch den Einbau des Kupfers die Hydrolysegeschwindigkeit verzögert und der Verlauf der Reaktion dadurch etwas verändert wird. Die Geschwindigkeit der Desamidation wird durch Erhöhung der Kupfermenge verringert. Sie ist abhängig von der Versorgung der Lösung mit Sauerstoff.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Laki, K., B. Horváth* u. *I. Klatzo* (Nat. Inst. of Arthritis and Metabolic Diseases, U. S. Dept. of Health, Education and Welfare, Bethesda, Maryland, USA). **Über die Verwandtschaft von Myosin und Tropomyosin A. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 656–657, 1958.)

Es werden Untersuchungen von Antigen-Antikörper-Reaktionen zwischen sogenannten kontraktilen Muskelproteinen beschrieben. Eine Immunisierung von Kaninchen gegen Actin, Tropomyosin A und Tropomyosin B wurde durchgeführt, die Wechselwirkungen der immunen Sera mit diesen Proteinen und mit Myosin wurden untersucht. Frühere Ergebnisse, die besagen, daß Tropomyosin A ein Teil des zusammengesetzten Proteins Myosin ist, konnten bestätigt werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Malmon, A. G.* (Dept. of Phys., Univ. of Wisconsin, Madison, Wis., USA). **Kleinwinkelröntgenstreuungsuntersuchungen von Größe, Gestalt und Hydratation der Katalase. (Biochim. Biophys. Acta **26**, 233–240, 1957.)

Für Katalaselösungen wurde die Kurve für die Intensität der Röntgenkleinwinkelstreuung bis herab zu einem Intensitätswert von 6×10^{-4} der Zentralintensität aufgenommen. Der Gyrationsradius des Enzymmoleküls wurde zu 39,8 ± 0,4 Å ermittelt. Die Gestalt der Molekel ist leicht gestreckt, und die Länge beträgt etwa das Doppelte des mittleren Durchmessers. Aus der Streukurve wurde die Elektronenpaarverteilung berechnet, die eine maximale Längenausdehnung von 146 ± 10 Å vermuten läßt. Weiter wird die Streuung von Katalaselösungen bei Variation der Elektronendichte des Lösungsmittels beschrieben. Man fand hier als durchschnittliche Elektronendichte des Katalasemoleküls in Lösung einen Wert von 0,425 Elektronen/Å². Aus den Meßergebnissen ist auf beträchtliche innere Hydratation zu schließen, durch die eine Quellung der Molekel bedingt ist.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pawlitschek, W.* (Inst. f. Phytopathologie, Aschersleben). **Gestalt und Längenvermessung des Streifenmosaik-Virus der Gerste. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 650–651, 1958.)

Die Methodik der elektronenmikroskopischen Gestalts- und Längenbestimmung des Virus wird beschrieben. Die ermittelten Ergebnisse werden mitgeteilt. Die mittlere Länge des Virus beträgt etwa 125,2 mμ, die Dicke 28 bis 30mμ.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Remmer, H.* (Pharmakolog. Inst. der Freien Univ. Berlin). **Die Reaktion zwischen Globin und Ferricyanid. (Biochem. Z. **330**, 232–239, 1958.)

Aus Untersuchungen der *Redox*-Wechselwirkungen zwischen Pferdehämoglobin und Ferricyanid geht hervor, daß von dem Ferricyanid nicht nur das Hämoglobin-Eisen, sondern zusätzlich freie SH-Gruppen oxydiert werden. In neutralem Medium bildet ein Mol Hämoglobin mit der vierfachen molaren Menge Ferricyanid einen gegen Dialyse stabilen Komplex. Wahrscheinlich handelt es sich um ein Pentacyanoferrat, in dem der sechste Koordinationspartner anstelle von Cyanid das Hämoglobin ist. Mit Nitrit oxydiertes Hämoglobin reagierte anders als das mit Ferricyanid oxydierte. Schließlich wurde gefunden, daß Einleiten von Kohlenmonoxyd einen Elektronenaustausch zwischen dem Fe(III) des Hämoglobins und dem zweiwertigen komplex gebundenen Eisen auslösen kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Sharples, A.* (British Rayon Research Assoc., Heald Green Lab., Wythenshawe, Manchester, 22, Großbritannien). **Die Hydrolyse von Cellulose und ihre Beziehung zur Struktur. Teil 2. (Trans. Far. Soc. **54**, 913–917, 1958.)

Der hydrolytische Abbau einer Reihe von Cellulose-Kristalliten wird beschrieben, und die Ergebnisse werden in Bezug auf einen früher vorgeschlagenen Hydrolyse-Mechanismus diskutiert. Es wurde gefunden, daß eine reziproke Beziehung zwischen der Hydrolysegeschwindigkeitskonstanten und der mittleren Kristallitlänge besteht, womit bestätigt wird, daß der Kristallitabbaumechanismus eine Reaktion ist, die in einem Angriff auf das Kettenende besteht. Die Ergebnisse zeigen weiter, daß die mittlere Kristallitlänge in einer Celluloseprobe von der vorhandenen Menge des kristallinen Materials abhängt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Shuster, L.* (McCollum-Pratt Inst., The Johns Hopkins Univ., Baltimore, Md., USA). **p_H-Einfluß auf die Inhibierung von Phosphatasen durch Cyanid und Cystein. (Arch. Biochem. Biophys. **75**, 345–351, 1958.)

Der Einfluß von Cystein und KCN auf die Aktivität einiger Phosphatasen wurde bei verschiedenen p_H-Werten untersucht. Es ergab sich zunehmende Inhibitionswirkung dieser Reagenzien mit steigenden p_H-Werten, während im sauren Bereich entweder kein Effekt oder gar Stimulierung festzustellen war. In einem Falle konnte bei Konstanz des p_H-Wertes mit höherer Cysteinkonzentration ein Übergang von schwacher Stimulierung zur Inhibierung erreicht werden. Auch vermochte Cystein, das allein vorhanden die Enzymaktivität inhibierte, bei gleichzeitiger Anwesenheit im System zusammen mit einem Stimulans (Mg^{2+}) die Wirkung des letzteren zu verdoppeln.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Stacy, C. J.* u. *J. F. Foster* (Dept. of Chem., Purdue Univ., Lafayette, Ind. ,USA). **Das Molekulargewicht heterogener Stärke-Amylopektine. (J. Polymer Sci. **25**, 39–50, 1957.)

Osmotische Molekulargewichtsbestimmungen einer Probe von Mais-Amylopektin liefern einen Zahlenmittelwert für das Molekulargewicht von 300000. Auf Grund früherer Versuche war der Gewichtsmittelwert mit 80×10^6 angegeben worden. Aus dem Verhältnis von Zahlen- zu Gewichtsmittelwert schließen die Autoren auf einen verzweigten Bau des Amylopektinmoleküls. Die hier aufgetretene Heterogenität kann durch Lichtstreuungsmessungen von auszentrifugierten Fraktionen bestätigt werden. Die Analyse in der Ultrazentrifuge beweist, daß erhebliche Anteile des Amylopektins sich auf eine Vielzahl von Komponenten verteilen, deren Sedimentationskonstante von 0 bis 400 *Svedberg*einheiten variiert. Über einige Untersuchungen an anderen Amylopektinen und Mais-Amylose wird kurz berichtet.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Blombäck, B. u. *T. C. Laurent* (Chem. Dept., Karolinska Inst., Stockholm, Schweden). **N-Endgruppen-Bestimmung und Lichstreuungsuntersuchungen an Fibrinogen und über dessen Übergang zu Fibrin.** (Arkiv för Kemi **12**, 137–146, 1958.)

Bei Lichtstreuungsmessungen an Fibrinogen aus Rind, Ziege und Schaf ergab sich stets ein Partikelgewicht von etwa 350000, dagegen war der M. G.-Wert von Pferdefibrinogen merklich höher, nämlich etwa 490000. Art und Geschwindigkeit der durch Thrombin ausgelösten Polymerisation von Fibrinogen sind p_H-abhängig. So ist bei niedrigeren p_H-Werten, wie z. B. $p_H = 6{,}4$, die Polymerisationsgeschwindigkeit zunächst gering und steigt dann plötzlich an. Bei höheren p_H-Werten ist die Polymerisation der Zeit direkt proportional. Bei $p_H = 6{,}35$ und 7,4 tritt anscheinend zunächst eine Aggregation an den Kettenenden ein, während dagegen bei $p_H = 9{,}0$ und 9,9 seitliche Aggregation vorherrscht. Das p_H-Optimum für die proteolytische Aktivität von Thrombin liegt im Intervall zwischen 8 und 9, während dasjenige für die Polymerisationsauslösung etwas niedriger liegt, wie Lichtstreuungsuntersuchungen zeigten. Die Koagulationszeit ist keine geradlinige Funktion der Aktivität von Thrombin. Die optimale Koagulationszeit liegt unter den beschriebenen Bedingungen viel niedriger als das Optimum für proteolytische Aktivität und Einsetzen der Lichtstreuungszunahme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jirgenson, B. (The Univ. of Texas M. D. Anderson Hosp. and Tumor Inst., Dept. of Biochem., Houston, Tex., USA). **Optische Drehung und Viskosität von nativen und denaturierten Proteinen. X. Weitere Untersuchungen über die Dispersion der optischen Drehung.** (Arch. Biochem. Biophys. **74**, 57–69, 1958.)

Die Dispersion der optischen Drehung von Serumalbumin, α_1-Glykoprotein, metallbindendem β-Globulin, γ-Globulin, Bence-Jones-Protein, β-Laktoglobulin, α- und β-Casein, Trypsinogen, Chymotrypsinogen, Phosvitin und Arachin wurde mit einem Spektralpolarimeter untersucht. Man fand, daß die eingliedrige *Drude*-Gleichung in allen Fällen gilt, ferner, daß die Dispersionskonstanten der verschiedenen Proteine untereinander ziemlich differieren. Die ungewöhnlich niedrigen Dispersionskonstanten der nativen γ-Globuline ließen sich hier bestätigen. Diese Proteine verhielten sich hinsichtlich der Dispersion der optischen Drehung genau so wie das *Bence-Jones*-Protein. Die Dispersionskonstante von Phosvitin ist im p_H-Bereich 4–10 durch die Azidität der Lösungen bedingt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Saroff, H. A. u. *W. L. Choate* (Natl. Inst. of Arthritis and Metabolic Dis., Natl. Insts. of Health, Publ. Health Serv., US Dept. of Health, Educ., and Welfare, Bethesda, Md., USA). **Reversible Aggregation von Serumalbumin bei der Reaktion mit zweiwertigem Kupfer.** (Arch. Biochem. Biophys. **74**, 245–251, 1958.)

Liegt in etwa 10^{-3} mol. Lösungen von Serumalbumin Kupfernitrat in wenigstens 5facher Konzentration vor, so erfolgt Dimerisation des Proteins; daneben tritt ein höheres Aggregat in geringer Menge auf. Die Dissoziation der Aggregate erreicht man durch die kombinierte Wirkung von Cysteinhydrochlorid und Versen, sowie durch Zusatz von $HgCl_2$ zu einer Lösung des Kupfer-Albumin-Aggregates, aus der der Kupferüberschuß wegdialysiert wurde.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Beever, D. K. u. *L. Valentine* (Dept. of Text. Inds., Univ. of Leeds, Leeds, England). **Untersuchung der Feuchtigkeitssorption durch Polymere. II. Das System Zellulose-Zelluloseazetat.** (J. Appl. Chem. **8**, 103–107, 1958.)

Für eine Reihe von homogenen entazetylierten Azetylzellulosepräparaten wurden bei 22° die Adsorptionsisothermen aufgenommen. Die funktionellen Darstellungen der Sorption (ausgedrückt in Molekeln Wasser je Kettenelement) bei gegebener relativer Feuchtigkeit gegen den Substitionsgrad (S. G.) zeigen im S. G.-Intervall 0,2–2,6 linearen Verlauf. Die Extrapolation auf die Ordinate für die S. G. = 0 oder 3, die wahrscheinlich dem Falle amorpher Copolymeren gerecht wird, machte die Abschätzung der Isotherme für amorphe Zellulose bzw. amorphes Zellulosetriazetat möglich. Die so erhaltenen Werte für amorphe Zellulose stimmen mit solchen nach anderen Methoden ermittelten bei hohen Feuchtigkeitsgraden gut überein; doch versagt dieses „Copolymerenextrapolationsverfahren" offensichtlich bei Feuchtigkeiten unterhalb 50%. Typische Trizelluloseazetatproben erreichen nur eine Sorption von 50–70% gegenüber den amorphen Proben gleichen Substitionsgrades.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Malmon, A. G. (Dept. of Physics, Univ. of Wisconsin, Madison, Wisc., USA). **Untersuchungen der Größe, Gestalt und Hydratation von Katalase mit Hilfe der Kleinwinkelstreuung von Röntgenstrahlen.** (Biochim., Biophys. Acta **26**, 233–40, 1957.)

Es wurden Streukurven über einen weiten Intensitätsbereich aufgenommen. Der Trägheitsradius der Moleküle wurde bestimmt (39,8 ± 0,4 Å). Die Molekülgestalt entspricht einem länglichen Körper; die Länge beträgt etwa das Doppelte des Querschnitt-Durchmessers. Die Elektronenpaar-Verteilung wurde aus der Streukurve ermittelt. Daraus ergab sich eine maximale Linearausdehnung von 146 Å. Die Streuung von Katalase-Lösungen wurde ferner als Funktion der Elektronendichte der Lösung aufgenommen. Aus diesen Experimenten folgt eine mittlere Elektronendichte von 0,425 Elektronen/Å^3. Dieses Ergebnis wird durch eine beträchtliche Quellung des Moleküls infolge Aufnahme inneren Hydratationswassers gedeutet.

Rolf Duden (Frankfurt a. M.)

Sykes, R. L.* (Leather Ind. Res. Inst., Rhodes Univ., Grahamstown, C. P., Südafrika). **Bemerkungen zu der Vernetzungsreaktion von Kollagen mit p, p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenyl-sulfon. (Makromol. Chem. **27**, 157–161, 1958.)

Die Untersuchung der Reaktion zwischen Sehnenkollagen und dem bifunktionellen Proteinreagens p,p′-Difluor-m,m′-dinitro-diphenylsulfon wurde mit physikalischen Methoden durchgeführt. Die Anzahl der eingeführten Dinitrodiphenylsulfonbrücken konnte quantitativ bestimmt werden. Da Desamino-Kollagen mit dem genannten Agens nicht reagiert, wird geschlossen, daß nur ε-Aminogruppen an der Reaktion teilnehmen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Williams, R. C.* u. *K. M. Smith* (The Virus Lab., Univ. of California, Berkeley, Calif., USA). **Die Polyeder-Form des Tipula-Regenbogen-Virus (Tipula Iredescent Virus). (Biochim. Biophys. Acta **28**, 464–469, 1958.)

Die Teilchen des Cytoplasma-Virus von Tipula paludosa, als Tipula-Regenbogen-Virus bezeichnet, sind dadurch bemerkenswert, daß sie sowohl eine bedeutende Größe (130 mμ) als auch eine hochgradige Einheitlichkeit in Größe und Gestalt aufweisen. Luftgetrocknet erscheinen sie von polyedrischem Bau, nach Gefriertrocknung zeigen sie einheitlich hexagonale Form. Die beträchtliche Größe des Virus ermöglicht eine Gestaltsbestimmung durch Analyse des Schattenwurfes der Teilchen. Aus Einfach- und Doppelschattenaufnahmen und Vergleichen mit Polyedermodellen ging hervor, daß der Tipula-Regenbogen-Virus die Gestalt eines Ikosaeders besitzt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Blombäck, M.* (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm 60, Schweden). **Reinigung von antihämophilem Globulin. 1. Einige Untersuchungen über die Stabilität der antihämophilen Globulinaktivität in Fraktion I–O und eine Methode für die Abtrennung von Fibrinogen. (Arkiv för Kemi **12**, 387–396, 1958.)

Die Ausbeute an antihämophilem Globulin (AHG) in der Fraktion I-O der gereinigten *Cohn*-Fraktion I wurde untersucht. Bessere Ausbeuten als bei der üblichen Glycinextraktion bei $p_H = 6{,}8$ erhielt man, wenn man bei $p_H = 6{,}0$ arbeitete. Eine Methode zur Abtrennung der antihämophilen Globulinaktivität von Fibrinogen in Fraktion I-O wurde ausgearbeitet. Dies ist möglich durch Ausfällung bei niedriger Ionenstärke in Gegenwart von Glycin (etwa 80% Ausbeute). Fibrinogen läßt sich aus der überstehenden Lösung dann ebenfalls noch ausfällen (etwa 70% Ausbeute, bezogen auf den Gesamtgehalt in Fraktion I-O).

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Blumberg, B. S.* u. *M. P. Tombs* (Dept. of Biochem., Oxford Univ., Oxford, Großbritannien). **Möglicher Polymorphismus bei Rinder-α-Lactalbumin. (Nature **181**, 683–684, 1958.)

Bei der Papierelektrophorese von Milch einer Nigerischen Viehrasse wurde in einigen Fällen eine Verdoppelung der α-Lactalbuminbande beobachtet. Man vermutet, daß die als α_A-, bzw. α_B- bezeichneten Formen des Proteins genetisch bestimmt wären, ähnlich wie die analogen β_A- und β_B-Lactoglobuline. In sämtlichen Fällen, in denen α_{AB}-Lactalbumin auftrat, waren die Tiere nur zur Produktion von β_B-Lactoglobulin in der Lage, dagegen war in dem einzigen Falle, wo α_A-Lactalbumin die einzige α-Lactalbuminfraktion bildete, daneben nur β_{AB} vorhanden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Boedtker, H.* u. *N. S. Simons* (Gibbs Lab., Chem. Dept., Havard Univiversity, Boston, USA). **Die Darstellung und Charakterisierung von nahezu einheitlichen Tabak-Mosaik-Virus-Partikeln. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2550–2556, 1958.)

Es wird eine reproduzierbare Methode der Gewinnung von TMV von fast einheitlicher Teilchengröße beschrieben. Die Prüfung auf Homogenität erfolgte mit Hilfe von Messungen der Lichtstreuung, der Strömungsdoppelbrechung, der Viskosität und der Sedimentationsgeschwindigkeit. Das Molekulargewicht wurde zu $39{,}0 \cdot 10^6$ bestimmt, die Länge zu 3000 Å und der effektive Durchmesser zu 149 Å. Für die Länge des hydrodynamisch-äquivalenten Ellipsoids wurde 3600 Å gefunden. Daß dieser Wert bedeutend größer ist als die tatsächliche Partikellänge, wird damit erklärt, daß das ellipsoidische Modell nicht exakt einen Zylinder darstellt.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Ginoza, W.* (Atomic Energy Project and Dept. of Radiology, School of Medicine, Univ. of California, Los Angeles, Cal., USA). **Kinetik der Hitzeinaktivierung der Ribonukleinsäure des Tabakmosaikvirus. (Nature **181**, 958–961, 1958.)

Im deutlichen Gegensatz zu den Verhältnissen bei Desoxyribonukleinsäure, deren Inaktivierung mit hohem Temperaturkoeffizienten erfolgt, wurden für den Verlust der biologischen Aktivität der infektiösen Ribonukleinsäure (RNS) des Tabakmosaikvirus (TMV) nur geringe Aktivierungswärme und negative Aktivierungsentropie bei neutralem p_H-Wert festgestellt. Man schließt daraus, daß die Inaktivierung die Folge der Spaltung einer einzigen Bindung im Phosphodiestergerüst der Polynukleotidkette darstelle. Dadurch wird die Annahme des Vorliegens eines einsträngigen Moleküls im Falle der RNS des TMV stark gestützt. Auf die folgenden Tatsachen, die ebenfalls im Widerspruch zur *Watson-Crick*-Struktur stehen würden, wird hingewiesen:

1. Das Verhältnis zwischen Purin- und Pyrimidinresten weicht hier von 1 ab;
2. die freie Nukleinsäure wie auch der intakte Virus zeigen positive Doppelbrechung;
3. RNS von TMV reagiert bereits mit Formaldehyd und wird von Aktivkohle adsorbiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hall, D. A., P. F. Lloyd* u. *H. Saxl* (Nuffield Gerontological Res. Unit., Med. School, Univ. of Leeds, Großbritannien) u. *F. Happey*. **Zellulose aus Säugetieren. (Nature **181,** 470–472, 1958.)

Aus frischer Rinderhaut konnten Fasern isoliert werden, in denen eine oder zwei anisotrope Helices sich um einen Kern winden, der kaum Doppelbrechung zeigt. Die Aminosäurenzusammensetzung der Proteinkomponente lag zwischen derjenigen von Collagen und Elastin, während die Helices offensichtlich durch Polysaccharide gebildet wurden. Chemische und physikalische analytische Methoden lassen vermuten, daß es sich bei letzteren um Zellulose oder mit dieser nahe verwandte Polymere handelt. Dies stellt offensichtlich den ersten Fall eines Nachweises von Zellulosen als Komponenten tierischer Gewebe dar. Dieses Beispiel läßt vermuten, daß unter bestimmten Bedingungen Zellulose auf der Oberfläche von Collagenfasern auftreten kann. Dabei erfolgt die Ablagerung zunächst in Helixform, worauf weitere Lagen folgen, bis schließlich eine Faser entsteht, deren Proteinkern vollständig mit anisotroper Zellulose bedeckt ist. Anscheinend sind demnach Abbauprodukte des Collagens dazu befähigt, die Orientierung stark anisotroper Strukturelemente in eine Helixform zu erreichen, was weiter das Vorliegen eines Helixgerüstes als Basis der Collagenstruktur vermuten läßt. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F.* (Lab. of Cellular Physiol. and Metabolism, Natl. Heart Inst., Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Neutralsalzeinfluß auf die Struktur von Collagen und Gelatine. (Nature **181,** 997–998, 1958.)

Bei der Untersuchung der optischen Drehung wäßriger Lösungen von Gelatine und löslichem Collagen aus 3 verschiedenen Wirbeltieren bei Gegenwart und Abwesenheit von LiBr wurde eine ziemliche Ähnlichkeit zwischen den Effekten von Wärme und Neutralsalzen auf die Kontraktion der Collagenfibrillen festgestellt. Es wird vermutet, daß die Schrumpfung von Collagen bei höheren Temperaturen in Abwesenheit von Salzen, sowie diejenige bei niedrigen Temperaturen, wenn Salz im Medium vorliegt, stark von Trans-cis-Isomerisationen an den Prolin-Prolin-Peptidbindungen des Polymers abhängen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hart, R. G.* (Med. Res., Council Unit for Molecular Biology, Cavendish Lab., Univ. of Cambridge, Großbritannien). **Die Nukleinsäure-Faser des Tabak-Mosaik-Virus. (Biochim. Biophys. Acta **28,** 457–463, 1958.)

Elektronenmikroskopische Studien an Tabak-Mosaik-Virus-Teilchen, die verschieden lang mit einer heißen proteinauflösenden Flüssigkeit behandelt worden waren, zeigen, daß das Innere des Viruskörpers von einer dünnen Faser von Ribonukleinsäure durchzogen wird. Die Autoren schließen aus der Auswertung der Aufnahmen auf ein einziges langes Molekül von RNS im Virusteilchen. Es werden Betrachtungen angestellt über die vermutliche Anordnung der RNS-Faser innerhalb des aus Proteinen bestehenden TMV-Körpers.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Hazelwood, R. N.* (Donner Lab. of Med. Physics and Biophysics, Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Molekulargewichte und Daten von einigen Serum-Lipoproteinen des Menschen. (J. Amer. Chem. Soc. **80,** 2152–2156, 1958.)

Es wurden zwei Lipoprotein-Fraktionen hoher Dichte durch präparative Ultrazentrifugierung isoliert. Sedimentationskoeffizient, scheinbares part. spez. Volumen und Molekulargewicht wurden mit Hilfe der Ultrazentrifuge bestimmt. Messungen bei verschiedenen Dichten und Konzentrationen zeigten, daß eines der Lipoproteine eine nahezu homogene Fraktion darstellte.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

von Hippel, P. H., H. K. Schachmann, P. Appel* u. *M. F. Morales* (Div. of Phys. Biochem., Naval Med. Research Inst. Bethesda, Md., USA u. Virus Lab. Univ. of California, Berkeley Cal. USA). **Über das Molekulargewicht von Myosin. (Biochim. Biophys. Acta **28,** 504–507, 1958.)

Es wurde das Molekulargewicht von Myosin, gewonnen durch fünfstündige Extraktion von feinverteiltem Kaninchenmuskel, mit Hilfe der *Archibald*-Methode zu $4{,}2 \cdot 10^5$ bestimmt. Dieser Wert wurde sowohl für das reine, in Gegenwart von ATP dargestellte Myosin A, als auch für die in dem 5-Stunden-Extrakt („Myosin B") zu 65% enthaltene Hauptkomponente gefunden. Derselbe Wert ergab sich auch nach der herkömmlichen Methode durch Bestimmung der Sedimentations- und Diffusionskonstanten. Obwohl er niedriger ist als die bisher in der Literatur angegebenen Werte, stimmt er doch mit Schätzungen überein, die auf dem gegenwärtigen Stande des Wissens über Myosin-Untereinheiten beruhen.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Jayko, M. E.* u. *W. M. Garrison* (Crocker Lab., Radiation Lab., Univ. of California, Berkeley, Cal., USA). **Bildung von C-O-Bindungen bei der strahlungsinduzierten Oxydation von Protein in wäßrigen Systemen. (Nature **181,** 413–414, 1958.)

Experimentell gelang der Nachweis, daß die Bildung von $>C=O$-Bindungen den wesentlichen chemischen Effekt beim Angriff von Hydroxylradikalen auf Proteine in sauerstoffgesättigten Lösungen bildet. Die mögliche biologische Bedeutung der Carbonylbildung zeigt die Beobachtung, daß bei Zusatz von 2,4-Dinitrophenyldrazin zu bestrahltem Rattenleberhomogenat eine nichtdialysierbare Hydrazonfraktion entsteht, im Gegensatz zur unbestrahlten Kontrollprobe.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Kendrew, J. C., G. Bodo, H. M. Dintzis, R. G. Parrish* u. *H. Wyckoff* (Med. Res. Council Unit for Molecular Biol., Cavendish Lab., Cambridge, Großbritannien) u. *D. C. Phillips*. **Ein dreidimensionales Modell der Myoglobin-Molekel nach dem Ergebnis der Röntgenanalyse. (Nature **181,** 662–666, 1958.)

Nach der Methode der isomorphen Auswechslung in drei Dimensionen wurden Kristalle des Typus A von Walmyoglobin röntgenanalytisch untersucht. Das dadurch gewonnene dreidimensionale *Fourier*- oder Elektronendichte-Diagramm der Einheitszelle bildete die Grundlage zur Aufstellung eines Modelles für die tertiäre Struktur (Gestalt der Proteinmolekel) des Myoglobins. Folgende Liganden erwiesen sich bei der analytischen Untersuchung als geeignet zur Kombination mit dem Protein: a) $K_2[HgJ_4]$, $K[AuJ_4]$, b) $AgNO_3$, $K[AuCl_4]$, c) *p*-Chlormer curibenzolsulfonat, d) $[Hg(NH_3)_2]^{2+}$, *p*-Chloranilin, e) *p*-Jod-Phenylhydroxylamin. Jede dieser Gruppen kombinierte mit einem bestimmten der festgestellten 5 spezifischen Bezirke der Myoglobin-Molekel. Nach dem Modell besteht dieses Protein aus

einer einzigen Polypeptidkette, die so gefaltet ist, daß sie eine flache Scheibe der folgenden drei Dimensionen bildet: 43 Å × 35 Å × 23 Å. Einzelheiten siehe Original.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Lindgren, P.-H.* (Inst. of phys. Chem., Univ. of Uppsala, Schweden). **Röntgenstrahlen-Orientierungsuntersuchungen an einigen schwedischen Zellulosen. (Arkiv för Kemi **12**, 437–452, 1958.)

Schwedische Tannenhölzer und Gräser wurden röntgenanalytisch zur Aufklärung der Orientierungen in den Zellulose-Kristalliten untersucht. Aus den Faserdiagrammen wurden dabei 2 verschiedene Orientierungsparameter berechnet, nämlich der sog. „Orientierungswinkel" und der „Orientierungsquotient". Die Bedeutung dieser Orientierungswerte wird diskutiert. So wurden die Orientierungswerte für die Jahresringe mit deren Dicke verglichen, sowie Unterschiede in der Orientierung zwischen Sommer- und Frühjahrsholz festgestellt. Während normales Holz in der Regel Faserdiagramme liefert, fand man für Preßholz Spiralorientierung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Magnusson, S.* (Chem. Dept. II, Karolinska Inst., Stockholm 60, Schweden). **N-terminale Aminosäuren in Prothrombin von Mensch und Rind. (Acta Chem. Scand. **12**, 355–356, 1958.)

Bei der N-Endgruppenbestimmung von Prothrombin von Rind und Mensch wurde nur Alanin mit Sicherheit als N-terminale Aminosäure in verschiedenen Präparaten nachgewiesen; dagegen ergab sich kein positiver Beweis für das Auftreten von Histidin und Arginin in solcher Position. Mit Rinderprothrombin wurden weiter orientierende Versuche über die Veränderungen bei den N-Endgruppen während der Aktivierung in Zitratlösung durchgeführt. Bei normaler Thrombin-Klumpaktivität enthielt das Aktivierungsgemisch Alanin, Glycin, Isoleucin (oder Leucin), Phenylalanin, Threonin, sowie Asparagin- oder Glutaminsäure als N-Endgruppen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Michelson, A. M.* (Arthur Guiness, Son & Co., Ltd., Chemist's Lab., St. James's Gate, Dublin, Irland). **Eine Hypothese über die Biosynthese von Ribonukleinsäure und Protein. (Nature **181**, 375 bis 377, 1958.)

Diskussion eines Biosynthesemechanismus, bei dem vorausgesetzt wird, daß Aminosäurenanhydride der 5′-Nukleotide als spezifische Anhydride auf die zyklischen Nukleosid-2′: 3-phosphate einwirken, wobei Zwischenkörper entstehen, die schnell mit Analogen unter Bildung von Nukleinsäure und/oder Protein zu reagieren vermögen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Mommaerts, W. F. H. M.* u. *B. Blankenhorn Aldrich* (Los Angeles County Heart Ass. Cardiovascular Res. Lab., Dept. of Med., School of Med., Univ. of California, Los Angeles Cal., USA). **Bestimmung des Molekulargewichts von Myosin. Interferenzoptische Messungen vor dem Erreichen des Sedimentations- und Diffusionsgleichgewichts. (Biochim. Biophys. Acta **28**, 627–635, 1958.)

Es wird das Molekulargewicht von Myosin durch Sedimentation bestimmt, wobei die Ultrazentrifuge mit einem interferenzoptischen System nach *Rayleigh* ausgestattet ist. Die Auswertung der vor dem Erreichen des Sedimentationsgleichgewichts gemachten Aufnahmen erfolgt nach der Methode von *Archibald*. Die Sedimentationskonstante wird nach *Gutfreund* und *Ogstone* berechnet, die Diffusionskonstante in einer Zelle mit synthetischer Grenzschicht bestimmt.

Die Messungen ergeben einen Wert von $3{,}8 \cdot 10^5$ für das Molekulargewicht, indessen wird angenommen, daß dieses Ergebnis auf Grund von Wechselwirkungseffekten einer Korrektur nach oben bedarf, und es wird das Molekulargewicht von Myosin deshalb mit $4{,}2 \cdot 10^5$ angegeben.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

Mathew, M. B.* (La Rabida Univ. of Chicago Inst. u. Dept. of Biochem., Univ. of Chicago, Del., USA). **Isomere Chondroitin-Sulfate. (Nature **181**, 421–422, 1958.)

Bei den isomeren Chondroitinsulfaten des Bindegewebes handelt es sich um Polyelektrolyte mit ähnlichen Kettenkonfigurationen. Die Möglichkeit zur analytischen Unterscheidung zwischen den drei isomeren Chondroitinsulfaten „A", „B" und „C" werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Moore, W. R.* u. *A. M. Brown* (Phys. Chem. Res. Labs., Dept. of Chem. and Dyeing, Bradford Inst. of Technol., Bradford, Großbritannien). **Beziehung zwischen Viskosität und Molekulargewicht von Äthylzellulose. (J. Appl. Chem. **8**, 363–367, 1958.)

6 Fraktionen von Äthylzellulose wurden hergestellt und die Zahlendurchschnittswerte ihrer Molekulargewichte osmotisch bestimmt, ebenso ihrer Grenzviskositätszahlen bei 25° in 5 verschiedenen Lösungsmitteln. Die Werte für K und α im Ausdruck $[\eta] = K_m M^{\alpha}$ werden angegeben. Die α-Werte variieren kaum mit dem Lösungsmittel und hängen somit nicht vom Lösungsvermögen ab. Bis zu einem Molekulargewichtswert von etwa 80000 ist die Grenzviskositätszahl dem Zahlendurchschnittswert des Molekulargewichtes direkt proportional; die Werte für den Proportionalitätsfaktor in der *Staudinger*schen Gleichung werden angegeben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Narayan, K. A.* (Univ. of Illinois, USA). **Faktoren, die Bildung und Eigenschaften von Lipid-Protein-Komplexen beeinflussen. (Diss. Abstr. **18**, 376, 1958; Publ. Nr. 25260, Dissertation 1957; 99 S.)

Zwischen Ovalbumin und oxydativen oder thermischen Polymeren von Fettsäuren oder Glyzeriden wurden Komplexe unter variierenden Bedingungen von p_H, Temperatur, Reaktionszeit und Proteinkonzentration hergestellt. Dabei erwies sich der Denaturierungszustand des Proteins von wesentlichem Einfluß auf die Komplexbildung. Untersuchungen der Natur dieser Komplexe nach verschiedenen Methoden (UR-Analysen, thermische Differentialanalyse, Bestimmung der reaktiven Gruppen) ergaben, daß sich die Komplexbildung zwischen Lipiden und Proteinen nicht durch kovalente oder starke elektrostatische Bindungen erklären läßt. Ein Strukturmodell wird diskutiert, das Wasserstoffbrückenbindungen voraussetzt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Niadas, E.* u. *L. Robert* (Serv. de Chimie, Fac. de Mèdicine, 45, rue des Saint-Péres, Paris (6e), Frankreich). **Über den Mechanismus der Inhibierung der Oxydation der Ascorbinsäure durch Proteine. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 347–359, 1958.)

Die Beeinflussung der Oxydation der Ascorbinsäure durch verschiedene Proteine (Hämoglobin, Fibrin, Gelatine, Casein, Rinderserumalbumin und menschliches Serum) bei Gegenwart von Kupfer wurde in Abhängigkeit von den Konzentrationen von Kupfer und Eiweiß verfolgt. In der Regel war bei Eiweißgegenwart keine Aktivierung, sondern Inhibierung der Oxydation der Ascorbinsäure festzustellen. Eine Ausnahme bildeten hohe Fibrinkonzentrationen, die eine Beschleunigung des Ascorbinsäureabbaues verursachten. Hämoglobin ergibt eine zweiphasige Kurve: auf totale Inhibierung folgt bei stärkeren Proteinkonzentrationen schwache Oxydation. Offensichtlich ist der Inhibierungsmechanismus nicht kompetitiv. Die Eiweißkörper hemmen die durch Kupfer katalysierte Oxydation ebenso wie die Autoxydation der Ascorbinsäure. Die Ergebnisse werden im Hinblick auf diejenigen Reaktionen diskutiert, die Ascorbinsäure in vivo katalysieren könnte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Peters, T.* jr. (Mary Imogene Bassett Hosp., Copperstown, N.Y., USA). **Isolierung von Serumalbumin aus spezifischen Niederschlägen von Serumalbumin mit seinen Kaninchenantikörpern. (J. Amer. Chem. Soc. **80,** 2700-2702, 1958.)

Werden spezifische Koagulate von Rinder- oder Hühneralbumin mit ihren entsprechenden Kaninchenantikörpern bei $p_H = 2{,}4$ erneut gelöst, und setzt man bei 0° 70–80 Vol.-%igen Alkohol zu, so fällt dann der Antikörper aus, während die Hauptmenge an Serumalbumin in Lösung bleibt. Der Einfluß von Alkoholkonzentration und p_H-Wert auf den Grad der Trennung wurden untersucht. Nach den analytischen Ergebnissen von Ultrazentrifugierung, Elektrophorese, Fällung mit spezifischem Antiserum und Doppeldiffusion in Agar-Agar erschien das zurückgewonnene Serumalbumin als unverändert gegenüber dem nativen. Dagegen blieben nur 8% des Antikörpers zur Fällung von spezifischem Antigen befähigt, während der Rest irreversible Strukturveränderungen erfahren hatte.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Phillips, J. H., W. Braun* u. *O. J. Plescia* (Inst. of Microbiol., Rutgers State Univ., New Brunswick, N.J., USA). **Immunochemische Untersuchung von Bakterien-Desoxyribonukleinsäure. (J. Amer. Chem. Soc. **80,** 2710–2714, 1958.)

Es gelang der Nachweis, daß Desoxyribonukleinsäure (DNS) zur Antigenspezifität eines mit 0,5%igem Phenol extrahierten Präparates von Bakterien-DNS wesentlich beiträgt. Dieser stützt sich primär auf das Auftreten einer *Feulgen*-positiven Zone unter verschiedenen Fällungsbanden bei Gel-Diffusionstesten, das Verschwinden der Antigenkomponenten aus DNS-Präparaten nach DNS-ase-Behandlung, wie die quantitative Präcipitin-Analyse zeigt, und das Auftreten von Querreaktionen der DNS aus Kälberthymus und Lachssperm mit Bakterien-DNS-Antiserum. Es scheint, daß der Umfang dieser Querreaktion zunimmt mit dem Auftreten von schwacher Depolymerisation des Antigens durch DNS-ase.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Reichel, L.* u. *H. Konrad* (Inst. f. Chemie a. d. Landwirtsch.-gärtnerischen Fakultät d. Humboldt-Univ., Berlin). **Papierelektrophoretische Trennung der Milchserumproteine und Bestimmung der Fermentorte an den Proteinfraktionen. (Naturwiss. **45,** 314, 1958.)

Von den durch zunehmende Sättigung abgetrennten Fraktionen der Caseine, „Globuline" und „Albumine" sind unter den beiden letzten die einzelenen Komponenten erhalten (220 V, Veronal-Natrium-Essigsäurepuffer p_H 7,6 bzw. 8,6, Ionenstärke 0,1; Sichtbarmachen der Komponenten mit Amidoschwarz oder Ninhydrin), die zur Bestimmung der Fermentaktivitäten herangezogen werden.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Zubay, G.* (Dept. of Physics, Univ. of London, King's College London, Großbritannien). **Der Mechanismus der Denaturierung von Desoxyribonucleinsäure durch Säuren. (Biochim. Biophys. Acta **28,** 644–645, 1958.)

Bei der Einwirkung von Säuren auf hochpolymerisierte DNS werden durch je vier Nukleotidreste zwei Protonen aufgenommen, was mit einer beträchtlichen Änderung physikalischer Eigenschaften verknüpft ist. Dieser Vorgang wird interpretiert mit der Annahme einer Protonenanlagerung am Stickstoffatom 1 der Adenin- bzw. Cytosin-Gruppierung, und nicht, wie bisher angenommen, am Aminostickstoff 6. Als Begründung wird angeführt, daß dann der bei Säureeinwirkung erfolgende Bruch der Wasserstoff-Brückenbindungen innerhalb des DNS-Moleküls eine zwanglose Erklärung findet. Die Auffassung wird gestützt durch die Bestimmung der Kristallstruktur von Adeninhydrochlorid durch *W. Cochran*, wobei in der Nähe des N-Atoms 1 ein Maximum der Elektronendichte festgestellt wurde. Dies läßt auf das Vorhandensein einer C-H-Bindung schließen.

G. Rümmler (Frankfurt a. M.)

b) Synthetische Makromoleküle

Beachell, H. C.* u. *S. P. Nemphos* (Chem. Dept., Univ. of Delaware, Newark, Del., USA). **Der oxydative Abbau von deuterierten Polystyrolen. (J. Polymer Sci. **25,** 173–187, 1957.)

Der Abbau von Polystyrol in Gegenwart von Sauerstoff im Temperaturbereich von 175–235° C und in Gegenwart von Ozon zwischen 65 und 154° C wurden untersucht. Die hierbei auftretenden, durch infrarote Spektren analysierten Reaktionsprodukte scheinen Polystyrole von niedrigem Molekulargewicht zu sein. Bei der Sauerstoffoxydation konnten Carbonylgruppen beobachtet werden. Während der Ozonierung bildet sich primär ein Peroxyd-Komplex-Zwischenprodukt. Volumetrische Untersuchungen der Sauerstoffaufnahmegeschwindigkeit ergaben eine Aktivierungsenergie von 25 kcal pro Mol. Mit Hilfe spektralphotometrischer Methoden wurde die Geschwindigkeit der Carbonylbildung untersucht. Der für die Aktivierungsenergie gefundene Wert betrug 45 kcal pro Mol. Identische Untersuchungen an speziell synthetisierten deuterierten Polystyrolen ergaben ähnliche Werte.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Bianchi, J. P., F. P. Price* u. *B. H. Zimm* (General Elektric Res., Lab., The Knolls, Schenectady, N.J., USA). **Monodisperse Polystyrole. (J. Polymer Sci. **25,** 27–38, 1957.)

Durch Zugabe von freien Radikalen zu einem Emulsionspolymerisationssystem konnte die Wachstumszeit von polymerisierenden Styrolradikalen kontrolliert werden. Es wurde gefunden, daß ultraviolettes Licht in Verbindung mit Azoisobutylamid ein geeignetes Initiationssystem zur Herstellung

von Polystyrolen mit Molekulargewichten über 500000 ist. Die obere Grenze der Molekulargewichte wird durch die Geschwindigkeit der Kettenübertragung bestimmt. Diese obere Grenze scheint für Styrol bei 0° C einige Millionen zu sein.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Brown, W. B.* u. *M. Szwarc* (Dept. of Chem., Univ. of Manchester, Manchester, England und Chemical Dept., State Univ., Coll. of Forestry, Syracuse University, N.Y., USA). **Molekulargewichtsverteilung von „lebenden„ Polymeren. (Trans. Far. Soc. **54,** 416–419 1958.)

Eine Lösung von „lebenden" Polymeren befindet sich in einem dynamischen Gleichgewichtszustand, weil das Fehlen einer Abbruchreaktion die Enden der wachsenden Ketten dauernd aktiv bleiben läßt. Die Molekulargewichtsverteilung von „lebenden" Polymeren im Gleichgewicht wird abgeleitet. Darüber hinaus werden zwei Näherungslösungen für die Geschwindigkeit der Änderung der Verteilungsfunktion für den Fall, daß die Anfangverteilung von der Gleichgewichtsverteilung abweicht, gegeben. Einige Eigentümlichkeiten des Systems werden diskutiert.

K. G. Gelhar (Berlin-Dahlem)

Conix, A.* (Chem. Res. Dept., Gevaert Photo-Producten, NV, Mortsel, Belgien). **Zur Bestimmung des Molekulargewichtes von Polyglykolterephthalat. (Makromol. Chemie **26,** 226–235, 1958.)

Durch Bestimmung der Carboxyl- und Hydroxylendgruppen wurden für eine Reihe von unfraktionierten Polyglykolterephthalaten die Zahlenmittel-Molekulargewichte ermittelt.

Der Zusammenhang zwischen Grenzviskosität und Molekulargewicht wurde in Phenol/Tetrachloräthan (50 : 50) bestimmt:

$$[\eta]\, dl/g = 2{,}1 \cdot 10^{-4}\, M_n^{\ 0{,}82}.$$

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Chinai, S. N.* (Dover, N.J., USA). **Poly-n-hexyl-methacrylat. IV. Viskositäts- und Lichtstreuungsmessungen an verdünnten Lösungen. (J. Polymer Sci. **25,** 413–427, 1957.)

Durch fraktionierte Fällung des nach der Emulsionsmethode hergestellten Poly-n-hexylmethacrylates wurden acht Fraktionen erhalten. In einem idealen Lösungsmittel (Isopropanol) als auch in einem nichtidealen Lösungsmittel (Methyläthylketon) konnten die Beziehungen zwischen Viskosität und Gewichtsmittel-Molekulargewicht ermittelt werden. Die Wirkung der Größe der hängenden Gruppen (Methyl-, Äthyl-, n-Butyl- und n-Hexylester) auf den Ausdehnungsgrad der Makromoleküle in idealen Lösungsmitteln wird diskutiert. Es wurde gefunden, daß der Biegsamkeitsgrad des Makromoleküls mit der Größe der hängenden Gruppen zunimmt, was auf eine kurzbereichige Interferenzwirkung der Lösungsmittelmoleküle auf den Grad der freien Rotation des Makromoleküls zurückzuführen sein kann.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Danusso, F.* u. *G. Maraglio* (Inst. d. Chim. Ind. d. Politechn., Milano, Italien). **Die Löslichkeit von isotaktischen und ataktischen Polystyrolen. (J. Polymer Sci. **24,** 161–172, 1957.)

Es wurden viskosimetrische und osmotische Messungen sowie Löslichkeitsuntersuchungen mit isotaktischen und ataktischen Polystyrolfraktionen ausgeführt. Die berechneten Werte der Grenz-Interaktions-Affinität von Toluol und die Resultate von Löslichkeitsexperimenten in Methyläthylketon (MEK) und in Toluol-Methanol-Gemischen zeigen, daß ataktisches Polystyrol immer löslicher als isotaktisches Polystyrol ist; unabhängig davon, ob das letztere im kristallinen oder im amorphen metastabilen Zustand ist. Es wurde gezeigt, daß MEK ein selektives Lösungsmittel für die Trennung der beiden Arten von Polystyrol ist.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Dainton, F. S.* u. *D. G. L. James* (Dept. of Phys. Chem., The University, Leeds 2, England). **Photochemischer Elektronenübergang und einige verwandte Phänomene in wäßrigen Lösungen reduzierender Ionen, die polymerisationsfähige Monomere enthalten. (Trans. Far. Soc. **54,** 649–663, 1958.)

Es wurden wässerige Lösungen, die polymerisationsfähige Monomere und reduzierend wirkende Kationen enthalten, mit UV-Licht bestrahlt und die ablaufenden Reaktionen verfolgt. Die Ergebnisse lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

Das für die Reaktion: $M^{z+} + h \cdot \nu = M^{(z+1)+}$ (1) nötige Minimum der Lichtmenge steigt linear mit dem Potential des reduzierenden Ions. Je niedriger dieses Potential ist, desto wirksamer ist das Ion M^{z+} als Reduktionsmittel für polymere Radikale und Sauerstoff, und desto weniger wirksam ist das Ion $M^{(z+1)+}$ als Oxydationsmittel für polymere Radikale.

Acrylnitril bildet starke Komplexe mit V^{2+}-Ionen – das Elektronenübergangsspektrum wird um ~ 500 Å nach kürzeren Wellenlängen verschoben – und reagiert mäßig mit Fe^{2+}- und Co^{2+}-Ionen, wogegen Acrylate keinerlei Komplexe mit den verwendeten Metallionen bilden.

Wenn das Ion $M^{(z+1)+}$ photochemisch reduziert werden kann, entsteht ein photostationärer Zustand, wobei die Geschwindigkeit dieser Reaktion umgekehrt gleich derjenigen der Reaktion (1) ist.

Sauerstoff bildet ein Reduktions-Aktivierungssystem mit den stark reduzierenden Ionen V^{2+}, V^{3+} und Mo^{3+}.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Dole, M., D. C. Milner* u. *T. F. Williams* (The Chemical Lab. of North Western Univ., Evanston, Ill., USA). **Bestrahlung von Polyäthylen. II. Kinetik der Umwandlung ungesättigter Gruppen. (J. Am. Chem. Soc. **80,** 1580–88, 1958.)

Aus Untersuchungen an drei verschiedenen Polyäthylenen ergibt sich, daß die ursprüngliche Konzentration an Vinyl- und Vinylidengruppen zu Anfang einem Gesetz erster Ordnung folgend abnimmt, danach sinkt die Geschwindigkeit der Reaktion. Es wird eine „Schutzreaktion" der Vinyl- durch die Vinylidengruppen angenommen. Die Bildung von Vinylidengruppen gehorcht quantitativ der Gleichung

$$c_{-0} = (c_{\infty} - c_0)\,(1 - e^{-kD}).$$

Die Abnahme der Vinylgruppen steigt mit der Temperatur, die Bildungsgeschwindigkeit der Vinylidengruppen ist offensichtlich temperaturunabhängig. Eine Erwärmung des Polymeren von –190° C auf Raumtemperatur verursacht eine beträchtliche Zersetzung der Vinyl- bzw. Vinylidengruppen, woraus die Existenz von freien Radikalen im festen Zustand gefolgert wird.

Aus einigen Infrarotmessungen folgt die Bildung von cyclischen Produkten, deren Menge bei Raumtemperatur größer als bei –190° C ist.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Durup, J.* (Lab. de Chimie physique de la Faculté de Sci. de Paris, Frankreich). **Radiochemischer Abbau von Hochpolymeren in Lösung. II. Studium des Abbaues durch γ-Strahlen und deren Einfluß auf das System Polystyrol/Chloroform/Luft. (J. Chim. Phys. **54,** 739–745, 1957.)

Es wird der Abbau von Polystyrol in verdünnter Chloroformlösung unter dem Einfluß von γ-Strahlen (^{60} Co) in Gegenwart und Abwesenheit von Luft viskosimetrisch verfolgt.

Der radiochemische Abbau in Abwesenheit von Luft ist auf den direkten Strahleneinfluß auf das gelöste Polymere zurückzuführen. In Gegenwart von Luft ist der vorherrschende Einfluß der oxydative Abbau, verursacht durch die in der Flüssigkeit gebildeten freien Radikale. Die Strahlenausbeute der Reaktion wird berechnet.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Geczy, I. u. *E. Rethy* (Inst. der Kunststoff- und Gummiind. an der Technischen Hochschule, Budapest, Ungarn). **Synthetische lineare Polymere VI. Die Wirkung der Konzentration von Initiator/Aktivator-Systemen auf die im Anfangsstadium gemessene Bruttoreaktionsgeschwindigkeit bei der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat.** (Makromol. Chemie **25,** 186–198, 1958.)

Methylmethacrylat wurde in Gegenwart von Benzoylperoxyd mit verschiedenen Aktivatoren (Dimethylanilin, Diäthylanilin, Benzolsulfinsäure und *p*-Toluolsulfinsäure) im Block bei 20° und 40° C polymerisiert. Im Anfangsstadium der Polymerisation gelten für die Bruttoreaktionsgeschwindigkeit folgende Ansätze:

a) Im Falle eines aminhaltigen Aktivators gilt:

$$v_{Br} = k \cdot [Bz_2O_2]_m \cdot [A]_m,$$

wobei k mit der Temperatur steigt, m dagegen aber nimmt.

b) Im Falle eines sulfinsäurehaltigen Aktivators gilt:

$$v_{Br} = k \cdot [Bz_2O_2]^{1/2} \cdot [S] + c_0,$$

die Werte von k und c_0 steigen mit zunehmender Temperatur, der Wert des Exponenten ist von der Temperatur unabhängig.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Golub, M.* (B. F. Goodrich Company Res. Centre, Brecksville, O., USA). **Die strahlungsinduzierte cis-trans Isomierung von Polybutadien, Teil I. (J. Am. Chem. Soc. **80,** 1794–98, 1958.)

Die cis-Doppelbindungen in stark cis-haltigem Polybutadien werden in Lösung unter dem Einfluß von γ-Strahlen und in Gegenwart eines Sensibilisators, z. B. eines organischen Bromides leicht in trans-Doppelbindungen umgelagert, das Gleichgewichtsverhältnis beträgt $\sim 5 : 95$ cis: trans-Doppelbindungen. Daneben läuft eine gleichartige, nicht sensibilisierte wesentlich langsamere Umlagerungsreaktion ab. In festem Zustand konnte bei Bestrahlung mit γ-Strahlen keine derartige Reaktion beobachtet werden.

Die Kinetik dieser Isomerisierung von Polybutadien wurde in Benzol unter Verwendung von Allyl-, Äthyl- und Äthylenbromid als Sensibilisatoren untersucht. Die Reaktion verläuft nach der ersten Ordnung (bezogen auf den Gehalt an cis-Doppelbindungen des Polymeren) bzw. nach etwas weniger als halber Ordnung (bezogen auf die Konzentration des Bromides). Es wird angenommen, daß der Mechanismus π-Komplexe zwischen den Doppelbindungen und freien, durch Radiolyse des Bromides entstandenen Bromatomen einschließt.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Meeman, E. J., I. M. Kolthoff, N. Tamberg* u. *S. L. Segal* (School of Chem., Univ. of Minnesota USA). **Der Mechanismus der Polymerisationsverzögerung von Styrol. (J. Polymer Sci. **24,** 215–232, 1957.)

Emulsionspolymerisationen von Styrol wurden mit Kaliumpersulfat als Auslöser und Fettsäureseife als Emulsionsmittel in Gegenwart von N,N-Dimethyl-2,4-dinitroanilin und 1-Brom-2,4-dinitrobenzol durchgeführt. Die geschwindigkeitsbestimmende Stufe bei der Polymerisation ist der thermische Abbau von Persulfat in Wasser unter Bildung von freien Radikalen. Es wird die An- bzw. Abwesenheit von Polymerisationsverzögerungsmitteln diskutiert.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Nicolas, I.* (Lab. Central des Services Chim. de l'Etat, 6 Quai Henri-IV, Paris, Frankreich). **Die molekulare Struktur von Hochdruck-Polyäthylen. II. Relative kinetische Berechnungen der molekularen Massenverteilung und der Verzweigungen. (J. Chim. Phys. **55,** 185–196, 1958.)

Vier verschiedene Reaktionsmechanismen kommen für die Abbruchreaktion der Kettenvernetzung bei der Bildung des Hochdruck-Polyäthylens in Betracht: Abbruch der Kettenreaktion mit oder ohne Rekombination der Radikale, intermolekulare Übertragung der Radikalgruppen und Übertragung auf das Monomere. Die Bedeutung des relativen Anteils der Mechanismen an der gesamten Reaktion für die molekulare Struktur des Polyäthylens wird untersucht. Gleichzeitig wird der Einfluß der angewandten Reaktionsführung des Polymerisationsprozesses überprüft, d. h. eines diskontinuierlichen, chargenweisen Prozesses oder eines kontinuierlich verlaufenden Prozesses im Reaktionsrohr. Einfache qualitative Regeln, die diesen Einflüssen gerecht werden, werden abgeleitet. – Bei genügend hohen Umsätzen beobachtet man eine Grenze, an der Mikrogel-Bildung einsetzt, die man an der einsetzenden Diskontinuität der gebildeten charakteristischen Polymerenmoleküle erkennen kann.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schreiber, D. J.* u. *D. J. Mead* (Dept. of Phys., Univ. of Notre Dame, Ind., USA). **Dielektrische Absorption in Polymethylmethacrylat bei tiefen Temperaturen. (J. Chem. Phys. **27,** 326–327, 1957.)

Mehrere Proben von Polymethylmethacrylat wurden hinsichtlich ihres dielektrischen Verhaltens mit einer Kapazitätsmeßbrücke in einem Temperatur- und Frequenzbereich von –120° bis +20° C bzw. 200 Hz bis 200 kHz eingehend untersucht. Die Verfasser kommen zu dem Ergebnis, daß die früher beobachtete dielektrische Absorption bei tiefen Temperaturen – der sogenannte γ-Übergang – sich auf Verunreinigungen namentlich auf die Absorption von Wasser zurückführen läßt. Eine Parallelerscheinung ist die Tatsache, daß auch die mechanischen Eigenschaften von Polymethylmethacrylat, z. B. die Spannungsrelaxation, durch absorbiertes Wasser beeinflußt wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Patat, F., R. Jancke* u. *R. Kerber* (Inst. für Chem. Technologie der TH München). **Über die Polymerisation von Acrylnitril in wäßriger Phase mit dem Redoxsystem H_2O_2/Rongalit. (Makromol. Chemie **26,** 252–68, 1958.)

Die Kinetik der durch das Redoxystem H_2O_2/Rongalit initiierten Polymerisation von Acrylnitril

in wäßriger Phase wird untersucht. Die unter den verschiedenen Reaktionsbedingungen erhaltenen mittleren Polymerisationsgrade werden ebenfalls bestimmt.

Experimentell ergibt sich die Geschwindigkeitsgleichung

$$-\frac{d\,[\mathrm{ACN}]}{dt} = K\,[\mathrm{ACN}]^{3/2}\cdot[\mathrm{H_2O_2}]^{1/2}.$$

Von der Rongalitkonzentration ist die Polymerisationsgeschwindigkeit eigenartigerweise unabhängig. Die gefundenen mittleren Polymerisationsgrade stehen in Einklang mit der Geschwindigkeitsgleichung. Es wird ein Reaktionsschema diskutiert, das ein aus Acrylnitril und H_2O_2 gebildetes Zwischenprodukt annimmt.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Réthy, E.* u. *I. Géczy* (Inst. der Kunststoff- und Gummiind. an der Technischen Hochschule, Budapest, Ungarn). **Synthetische lineare Polymere V. Die Wirkung der Tetraalkyldiamino-diaryl-Aktivatoren auf die Polymerisation der Monomer-Polymer-Mischungen des Methacrylates in Anwesenheit von Benzoylperoxyd. (Makromol. Chemie **25**, 176–185, 1958.)

Es wurde die aktivierende Wirkung tertiärer aromatischer Diamine auf die mit Benzoylperoxyd initiierte Polymerisation von Methylmethacrylat untersucht. Der Einfluß dieser Aktivatoren wurde durch Messung des Umsatzes in einer Stunde, bei Mischungen von Polymerem und Monomerem durch Bestimmung der zum Erreichen des Temperaturmaximums nötigen Zeit und durch Messung der Zunahme der inneren Reibung während der Polymerisation mit einem *Höpplers*chen Mikroplastometer verfolgt. Aus dem Verlauf der inneren Reibung während der Polymerisation kann auf die Wirksamkeit des angewandten Initiator/Aktivatorsystemes geschlossen werden. Die verwendeten Amine besitzen eine größere Wirksamkeit als die bisher bekannten.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Slichter, W. P.* u. *E. R. Mandell* (Bell Telephone Lab. Inc., Murray Hill, N.J., USA). **Molekularstruktur und -beweglichkeit von bestrahltem Polyäthylen. (J. Phys. Chem. **62**, 334–340, 1958.)

Es wurde die Molekularstruktur und -beweglichkeit von Polyäthylen, das mit energiereicher Strahlung (α und β-Teilchen) bestrahlt wurde, untersucht. Es wurden Röntgenstreuung und Protonenresonanzspektrum gemessen. Die energiereiche Strahlung beeinflußt sowohl den kristallinen als auch den amorphen Anteil des Polymeren. Die charakteristischen Kristallabstände ändern sich mit steigender Strahlendosis und es entstehen Gitterfehlstellen. Bei hohen Strahlendosen gehen kristalline und amorphe Bereiche ineinander über. Wenn die Strahlung die kristallinen Bereiche abgebaut hat, verursacht weitere Bestrahlung steigende Hinderung sogar für die Beweglichkeit kleiner Kettensegmente.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Thomas, B. B.* u. *W. J. Alexander* (Olympic Res. Division, Rayonier Inc., Shelton, Wash., USA). **Abbau von Zellulose-Nitrat durch Ultraschall. II. Einfluß von Temperatur, Lösungsmittel und anderen Faktoren. (J. Polymer Sci. **25**, 285–304, 1957.)

Bei Temperaturen von 0°–85° wurden Zellulosenitratlösungen in Alkylazetaten durch Ultraschall abgebaut. Außerhalb einer oberen bzw. unteren Temperaturgrenze fand weder Kavitation noch Abbau statt. Die obere Grenze liegt bei der Temperatur, bei welcher der Dampfdruck eine halbe Atmosphäre beträgt. Die untere Grenze der Temperatur ist vom Lösungsmittel abhängig. Es wurde gefunden, daß die Kavitation für den Abbaumechanismus notwendig ist und daß der Abbau von der Länge der Kettenmoleküle aber nicht von ihrem Solvatationsgrad abhängt. Eine Reihe von Zellulosen verschiedener Herkunft zeigten ungefähr denselben Grenzwert für die Kettenlänge von 800 bis 1000 DP. Unterhalb dieser Kettenlänge fand kein Abbau statt.

Theo Zengerle (Frankfurt a. M.)

Wilbourn, A. H.* (Res. Dept., Imperial Chemical Industries, Ltd., Plastics Division, Welwyn Garden City, Herts., England). **Die Glastemperatur von Polymeren mit $(CH_2)_n$-Gruppen. (Trans. Far. Soc. **54**, 717–729, 1958.)

Der Inhalt der Bezeichnungen „Glastemperatur" und „Umwandlungspunkt zweiter Ordnung" wird diskutiert, speziell bezogen auf Polymere, die mehr als einen dynamisch-mechanischen Umwandlungspunkt besitzen. Eine Definition der Glastemperatur (= Temperatur, bei der die Polymerketten eine Makro-Brownsche Bewegung erreichen) wird vorgeschlagen. Auf Interpretationsschwierigkeiten, die auf Kristallinitätseinflüssen beruhen, wird hingewiesen, ebenso auf die „beginnende Kristallisationstemperatur" für die Bestimmung der Glastemperatur bei kristallinen Polymeren.

Die Gesichtspunkte werden erläutert an Hand einer Interpretation des dynamisch-mechanischen Verhaltens von $(CH_2)_n$-Gruppen enthaltenden Polymeren, Polyalkylmethacrylat, linearen und verzweigten Polymethylenen, Poly-α-Olefinen, linearen Polyäthern und Nylon-6,6. Es scheint, daß eine Ketteneinheit eine Mindestanzahl von 3 oder 4 aufeinanderfolgenden (CH_2)-Gruppen enthalten muß, um die charakteristische Glastemperatur der $(CH_2)_n$-Kette von ca. —120° C zu ergeben.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Noether, H. D.* (Celanese Corp. of Amer., Summit Res. Labs., Summit, N. J., USA). **Röntgenstrahlenbeugungsbilder und Dimensionen der Einheitszellen einiger Polymethylensulfone. (J. Polymer Sci. **25**, 217–221, 1957.)

Röntgenstrahlenanalysen einiger Polymethylensulfone zeigen, daß die Kantenabmessungen der untersuchten Sulfon-Einheitszellen identisch sind, und zwar bildet die Grundfläche der Faser ein Rechteck mit den Seitenlängen 9,88 und 9,26 Å, die Faserachse schließt mit der längeren Seite einen Winkel von 121,7° ein, so daß die Einheitszelle monoklin ist und vier Polymerenketten enthalten muß. Auf einen möglichen Polymorphismus wird hingewiesen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Nicolas, L.* (Lab. Central des Services Chim. de l'Etat, 6, Quai Henri-IV, Paris, Frankreich). **Die molekulare Struktur von Hochdruck-Polyäthylen. I. Arbeitstheoretische Grundlagen. (J. Chim. Phys. **55**, 177–184, 1958.)

Die Wahrscheinlichkeit für das Eintreten verschiedener, für die Bildung des Polyäthylens in Frage kommender Reaktionen wird untersucht. Es wird gezeigt, daß der Mechanismus der Kettenvernetzung komplexer Natur ist und daß wahrscheinlich gleichzeitig Rekombinationsreaktionen

der Radikale, Isomerisierungs- und Depolymerisationsreaktionen ablaufen. Es wird auf die Notwendigkeit hingewiesen, verschieden hoch polymerisierte Substanzen zu untersuchen, um den verschiedenen molekularen Strukturen handelsüblicher Polymere Rechnung zu tragen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Schulz, R. C.* (Organ.-chem. Inst. der Universität Mainz). **Physikalische Eigenschaften des monomeren Acroleins und einiger Polyacroleine. (Kunstst. 48, 257–261, 1958.)

Eine Zusammenstellung der physikalischen Daten des Acroleins wird gegeben. Aus der Bestimmung von Mol-Refraktion und IR-Spektren von Polyacroleinen, die durch Redox- und Spontan-Polymerisation erhalten wurden, lassen sich Rückschlüsse auf die wichtigsten Strukturelemente des Polymeren ziehen. Die aus chemischen Reaktionen abgeleitete Formel stimmt mit der aus den hier gefundenen Ergebnissen abgeleiteten überein. Thermische Beständigkeit, Löslichkeit, Teilchengröße, Dichte und Brechungsindex der Polyacroleine wurden untersucht und zum Teil mit den entsprechenden Eigenschaften anderer Vinylpolymere verglichen. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Sing-Tuh, V.* u. *C. Teh-Chang* (Dept. of Chem., Peking Univ., Peking, Chinesische Volksrepublik). **Synthese und Polymerisation verschiedener α-Fluormethyl-Vinylmonomeren. (Acta Chim. Sinica 24, 155–161, 1958.)

α-Fluormethacrylnitril, α-Fluormethacrylamid und Methyl-α-Fluormethacrylat wurden synthetisiert. Diese drei neuen Monomeren polymerisieren gut, und die daraus erhaltenen Polymeren besitzen höhere Erweichungspunkte als die entsprechenden α-Methylvinylverbindungen. Wegen der letztgenannten Eigenschaft, ihrer farblosen und glasartigen Klarheit sollen die Methyl-α-fluormethacrylat-Polymeren sich besonders als Kunstglas einsetzen lassen, das hohen Ansprüchen, wie sie beispielsweise von der Flugzeugindustrie gestellt werden, genügen kann.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Srinivasan N. T.* u. *M. Santappa* (Dept. of Physical Chemistry, University Madras, Indien). **Viskosimetrisches Verhalten von Polymethylacrylat in verschiedenen Lösungsmitteln. (Makromol. Chem. 27, 61–68, 1958.)

Das viskosimetrische Verhalten von Polymethylacrylat-Proben unterschiedlicher Molekulargewichte in vier verschiedenen Lösungsmitteln, nämlich Chloroform, Äthylacetat, Methyläthylketon und Toluol bei den Temperaturen von 30, 35 und 40 °C wird eingehend untersucht. Die Konstanten der Gleichungen von *Huggins* und von *Staudinger* werden bestimmt. Zur Diskussion stehen die Lösungsstärken und die Einflüsse der Temperatur und niederer Konzentrationen auf die Grenzviskosität (intrinsic viscosity). Schließlich werden die Lösungen eingehend untersucht hinsichtlich kritischer Konzentrationseffekte.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Otsu, T., K. Nayatani, I. Muto* u. *M. Imai* (Inst. of Polytechn., Osaka City Univ., Minami-Ogimachi, Kita-Ku Osaka, Japan). **Vinyl-Polymerisation. 27. Organische Polysulfide als Polymerisations-Initiatoren. (Makromol. Chem. 27, 142–148, 1958.)

Es wurde die Polymerisation von Styrol, Methylmethacrylat, Acrylnitril, Vinylacetat und Vinylidenchlorid in Gegenwart verschiedener organischer Polysulfide untersucht. Tetraalkylthiuram-Disulfide lösen nur die Polymerisation von Styrol und Methylmethacrylat aus, aber nicht die Polymerisation von Acrylnitril, Vinylacetat und Vinylidenchlorid. Diphenyl-, Dibenzyl-, Dibenzol-, Dithiobenzol-, Dibenzothiazol- und Dialkylxanthogen-Disulfide sind als Initiatoren bei der thermischen Polymerisation (bei 60–120 °C) wirksam. Es wurde gefunden, daß alle in diesen Versuchen angewandten organischen Disulfide, mit Ausnahme von Benzyl-, Dithiobenzoyl-, Tetraalkylthiuram- und Dialkylxanthogen-Disulfiden, sehr gute Photosensibilisatoren für die Vinyl-Polymerisation sind.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Overberger, C. G., R. J. Ehrig* und *R. A. Marcus* (Dept. of Chem., Polytechnic Inst. of Brooklyn, USA). **Ionenpolymerisation. IX. Der Einfluß des Wassers auf die kationische Polymerisation von Styrol, katalysiert durch Zinnchlorid. (J. Amer. Chem. Soc. 80, 2456–2463, 1958.)

Um Aufschluß zu erhalten, welche Rolle das Wasser bei der Zinnchlorid-katalysierten Styrol-Polymerisation spielt, wurden Polymerisation und Molekulargewicht als Funktion der Konzentration des Wassers und anderer Reagentien in einem Nitrobenzol-Tetrachlorkohlenstoff-Lösungsmittelgemisch bei 25 °C untersucht. Sehr scharfe Trocknungsmethoden und quantitative Wasserbestimmung ermöglichten eine äußerst genaue Kenntnis des Wassergehaltes bei diesen Untersuchungen. Die Polymerisationsgeschwindigkeit wurde dilatometrisch verfolgt. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion erreicht ein Maximum und nimmt dann ab, wenn die Wasserkonzentration erhöht wird. Der Prozeß ist eine Reaktion erster Ordnung, bezogen auf die Zinnchlorid-Konzentration von 0,005 bis 0,02 molar, und eine Reaktion zweiter Ordnung, bezogen auf die zwischen 1 und 3 molar liegende Monomerenkonzentration. Der Polymerisationsgrad ist unabhängig von der Anfangskonzentration des Monomeren und der Wasserkonzentration, unabhängig von der Katalysatorkonzentration. Ein Monohydratkatalysator-Kokatalysator-Komplex wird zur Interpretation dieser Ergebnisse diskutiert. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

Pal, M. K.* u. *S. Basu* (Dept. of Chem., Univ. Coll. of Science, Calcutta-9, Indien). **Metachromatischer Farbwechsel durch Polyelektrolyte als chromotrope Substanzen. (Makromol. Chem. 27, 69 bis 79, 1958.)

Aus Untersuchungen des metachromatischen Farbwechsels von Methylenblau, Toluidinblau und Kristallviolett geht Näheres über den chromotropen Charakter von Polyacrylsäure, Vinylacetat-Maleinsäure-Copolymeren und deren Na-Salzen, sowie des Na-Salzes des sulfonierten Polyvinylalkohols hervor. Chromotropes Verhalten und Polyelektrolytcharakter der Polymeren stehen in Beziehung zueinander. Assoziation der Farbstoffmoleküle mit der zerknäuelten Polymerenkette bedingt eine optische Wechselwirkung, die den metachromatischen Farbwechsel hervorruft.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Matsuo, H.* (Electr. Communic. Lab., Nippon Telegraph and Telephone Publ. Corp., Musashinoshi, Tokyo, Japan). **Bestimmung des Grades des

kristallinischen Zustandes von Polychlortrifluoräthylen durch die Infrarotmethode. (J. Polymer Sci. **25**, 234–237, 1957.)

Untersuchungen des Infrarotspektrums von Polychlortrifluoräthylen (PCTF) ergaben, daß man an Hand einiger Banden Aussagen über den kristallinischen bzw. amorphen Zustand des Polymeren machen kann. Die Abhängigkeit des Grades der Kristallinität von der Temperatur verschieden behandelter PCTF-Filme wurde untersucht und eine Beziehung zwischen spezifischem Volumen und Kristallinitätsgrad aufgestellt und diskutiert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Merker, R. L.* und *M. J. Scott* (Corning Glass Works und Dow Corning Corp. Multiple Fellowship, Mellon Inst., Pittsburgh, Pa., USA). **Copolymerisationsversuche mit einem neuen siliciumhaltigen Monomer. Methacryloxymethylpentamethyldisiloxan. (J. Polymer Sci. **25**, 115–117, 1957.)

Es wird über Ergebnisse von Kopolymerisationsversuchen des Methacryloxymethylpentamethyldisiloxans mit Methacrylsäuremethylester, Styrol, Acrylnitril und Vinylacetat berichtet. Die Versuche beschränkten sich auf Blockpolymerisation bei 50 °C mit α,α'-Azodiisobutylnitril als Katalysator. Die Ergebnisse deuten darauf hin, daß Methacryloxymethylpentamethyldisiloxan ein hochreaktives Monomer ist, das sowohl gut allein als auch mit einer Anzahl anderer Monomerer polymerisiert, wobei Produkte von relativ hohem Molekulargewicht entstehen. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Mussa, C.* (S. p. A. Montecatini Milano und Instituto Chimico della Universita di Torino, Torino, Italien). **Eine Abschätzung der Molekulargewichte von Polyäthylenen. (J. Polymer Sci. **23**, 877–886, 1957.)

Die Molekulargewichtsbestimmungen von Polyäthylen, die von einem zitierten Verfasser ausgeführt worden sind, werden mit den hier beschriebenen Fraktionierungsergebnissen durch Rechnung verglichen. Man gelangt hierdurch bei einer relativ großen polymerhomologen Reihe von Polyäthylen-Proben zu einer Auswertung der Molekulargewichte und ihrer Verteilung, die mit der Hypothese der „langen Verzweigung" in guter Übereinstimmung steht. Aus den Verteilungskurven werden Parameter entnommen, die keine wesentlichen Diskrepanzen mit den von der Theorie der langen Verzweigung geforderten Werten aufweisen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Brody, H., M. Ladacki, R. Milkovitch* u. *M. Szwarc* (Dept. of Chem., New York State Coll. of Forestry at Syracuse Univ., Syracuse 10, N. Y., USA). **Molekulargewichte von „lebenden" Polymeren. Polybutadien und Polyisopren. (J. Polymer Sci. **25**, 221–224, 1957.)

Der Begriff „lebende Polymere" rührt von der Eigenschaft einiger Polymeren her, in bestimmten Lösungsmitteln bei Zusatz des Monomeren zu größeren Einheiten weiterwachsen zu können. An Polybutadien und Polyisopren wurde eine Beziehung geprüft, die für Polystyrol aufgestellt worden war und einen Zusammenhang zwischen der Grenzviskosität (intrinsic viscosity) und dem theoretischen Molekulargewicht, das aus der Konzentration von Monomeren und Katalysator berechnet wird, herstellt. Auf die Fälschung der Ergebnisse schon durch geringste Verunreinigungen der Reaktionsteilnehmer wird nachdrücklich hingewiesen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Butta, E.* (Inst. di Chim. Industr. ed Applic., Pisa, Italien). **Schallgeschwindigkeit und Dämpfung in Ziegler-Polythen. (J. Polymer Sci. **25**, 239–242, 1957.)

Vergleichende Untersuchungen von Schallgeschwindigkeiten und Dämpfungsfaktoren an hochmolekularem, unverzweigte *Ziegler*-Polyäthylen und an zwei verzweigten Polythenen zeigen, daß besonders im Bereich höherer Temperaturen bedeutende Strukturunterschiede auftreten. Die höhere Schallgeschwindigkeit in *Ziegler*-Polyäthylen wird auf den höheren Kristallinitätsgrad zurückgeführt. *A. Krekel* (Frankfurt a.M.)

Chen, W. K. W., R. B. Mesrobian, D. S. Ballantine* und *A. Glines.* (Polymer Res. Inst., Polytechnic Inst. of Brooklyn, N. Y., USA und National Lab., Upton, Long Island, USA). **Versuche über Pfropfpolymere, die durch ionisierende Strahlung erhalten wurden. (J. Polymer Sci. **23**, 903–913, 1957.)

Es werden Versuche zur Herstellung von Pfropf-Copolymeren durch γ-Bestrahlung verschiedener Polymer-Monomer-Kombinationen beschrieben. Folgende Pfropf-Copolymere sind hergestellt und für spezifische Zwecke verwendet worden: Vinylcarbazol auf Polyäthylen gepfropft, um dielektrisches Material für hohe Temperaturen zu erhalten; Styrol, das auf Polyäthylen gepfropft und sulfoniert worden war, um eine kationische Austauschermembran von hoher mechanischer Stärke und großer Permselektivität zu gewinnen; Oberflächenpfropfung von Styrol auf Polytetrafluoräthylen zur Veränderung der Adhäsionseigenschaften, und schließlich wurde Acrylnitril auf Polydimethylsiloxan gepfropft, um den Lösungsmittel-Widerstand des letzteren zu erhöhen.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Felsenfeld, G.* u. *A. Rich* (Natl. Inst. of Mental Health, Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Untersuchungen über die Bildung von zwei- und dreisträngigen Polyribonukleotiden. (Biochim. Biophys. Acta **26**, 457–468, 1957.)

Die Wechselwirkungen zwischen den synthetischen Polyribonukleotiden Polyadenyl- und Polyuridylsäure wurden spektralphotometrisch verfolgt. Der Einfluß der Ionenkomponenten der Lösung auf die Tendenz zur Bildung zweisträngiger und dreisträngiger Komplexe wird diskutiert. Weiter wird gezeigt, daß ein Überschuß an kleinen Ionen bei beiden Reaktionen erforderlich ist. Man findet, daß Mangan- und Magnesiumionen größeren Einfluß als Natriumionen auf die Beschleunigung dieser Reaktionen zeigen. Der zweisträngige Komplex ist stabiler als der dreisträngige.

E. Uhlein (Frankfurt a. M.)

Elias, H. G.* u. *F. Patat* (Inst. für Chem. Technol. der T. H. München). **Zur Verzweigung von Polyvinylacetat II. Die analytische Charakterisierung verschieden hergestellter Polyvinylacetate. (Makromol. Chem. **25**, 13–40, 1957.)

Die hydrodynamischen und thermodynamischen Eigenschaften von 15 Fraktionen aus 6 verschieden hergestellten Polyvinylacetaten ohne Verzweigung über die Esterbrücke wurde bei 25° in Butanon durch Osmose-, Streulicht-, Sedimentations-, Diffusions- und Viskositätsmessungen bestimmt. Untersucht wurde der Molekulargewichtsbereich 17000 bis 1200000, wobei sich in der Viskositäts-Molekulargewicht-Beziehung, wie auch in der Molekular-

gewichtsabhängigkeit des Abstandes der Fadenenden keine Unterschiede nach der Herstellungsart der Hochpolymeren ergaben. Als von der Herstellungsart der Polyvinylacetate unabhängig erwiesen sich auch der 2. Virialkoeffizient $*B$, die Neigungskonstanten der Konzentrationsabhängigkeit von Sedimentation K_S, Diffusion K_D und Viskosität K_H, sowie die Sedimentations- und Diffusionskonstanten S_0 und D_0. Der starke Einfluß der Einheitlichkeit der Proben auf den 2. Virialkoeffizienten $*B_e$ (aus Lichtstreuung) und $*B_{S0}$ (aus kombinierten Sedimentations- und Diffusionsmessungen) sowie auf S_0, K, K_D und K_H wird diskutiert. Die über osmotische Messungen erhaltenen 2. Virialkoeffizienten $*B$ waren dagegen unabhängig von der Einheitlichkeit der Fraktionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fuschillo, N., E. Rhian* u. *J. A. Sauer* (Dept. of Phys., The Pennsylvania State Univ., Univ. Park, Pa., USA). **Magnetische Kernresonanz und Kristallinität in Polyäthylen. (J. Polymer Sci. **25**, 381–384, 1957.)

Der Grad des kristallinen Zustandes von Polyäthylen in Abhängigkeit von der Temperatur wurde durch Bestimmung der magnetischen Kernresonanz untersucht, und die Ergebnisse werden mit den nach anderen Methoden erzielten Resultaten verglichen. Die Abweichungen im Gebiet tieferer Temperaturen sind im Wesen der Kernresonanzmethode begründet und zeigen, daß ihre Anwendbarkeit auf einen relativ eng begrenzten Temperaturbereich beschränkt ist.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Golub, M. A.* (B. F. Goodrich Res. Center) Brecksville, O., USA). **Cis-trans-Isomerisierung in Polybutadien. (J. Polymer Sci. **25**, 373–377, 1957.)

Die Überführung von 1,4-cis-Einheiten in Polybutadien in die korrespondierenden trans-Formen durch UV-Bestrahlung in Gegenwart eines geeigneten Sensibilisators wird beschrieben. Die Isomerisierungsgeschwindigkeiten wurden infrarotspektroskopisch bestimmt und ihre Abhängigkeit von der Aktivität verschiedener Sensibilisatoren und bei An- und Abwesenheit von Sauerstoff untersucht.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Goodman, J.* u. *J. H. Coleman* (Radiation Res. Corp., New York 22, N. Y., USA). **Dosis-Abhängigkeit des Abbaues von Kel F durch ionisierende Strahlung. (J. Polymer Sci. **25**, 253–256, 1957.)

Eine Methode zur Verfolgung des Abbaues von Kel F (Polymonochlortrifluoräthylen) durch β-Strahlen mit Hilfe von dielektrischen Messungen wird beschrieben. Eine Beziehung zwischen kritischer Dosierung und Stromdichte, die zeigt, daß die zum Kettenabbau notwendige Strahlungsmenge nicht nur zeit-, sondern auch intensitätsabhängig ist, wurde gefunden. Möglichkeiten für den Mechanismus des Kettenabbaues werden auf molekularer Grundlage erörtert.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hall, C. E.* (Dept. of Biology, Massachusetts Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA.) **Längenbestimmung des Tabakmosaikvirus mit dem Elektronenmikroskop. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2556–2557, 1958.)

Ein durch physikalisch-chemische Methoden auf weitgehende Einheitlichkeit geprüftes Tabakmosaikvirus-Präparat wurde mit dem Elektronenmikroskop untersucht und ausgemessen. Die am häufigsten auftretende Länge liegt zwischen 2,950 und 3,050 Å. Methoden und Vorsichtsmaßregeln bei diesen Messungen werden beschrieben.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Harrington, W. F.* u. *M. Sela* (Lab. of Cellular Physiol. and Metabolism, Natl. Heart Inst., Natl. Insts. of Health, Bethesda, Md., USA). **Untersuchungen über die Struktur von Poly-L-Prolin in Lösung. (Biochim. Biophys. Acta **27**, 24–41, 1958.)

Die spezifische Drehung von Poly-L-Prolin II ($[\alpha]_D^{25} = -540°$) in Wasser wurde unter Benutzung der Theorie von *Fitts* und *Kirkwood* für die optische Drehung helixartiger Molekel berechnet, sowie von Literaturwerten über die spezifischen Drehungen von Glycin-Prolin-Kopolymeren. Die Werte für optische Drehung, ihre Temperaturabhängigkeit und Dispersion für Polyprolin II in verschiedenen Lösungsmitteln wurden angegeben. In solchen Lösungsmitteln mit geringer Wasseraktivität ändert sich die spezifische Drehung bis zu einem Grenzwert von etwa $-250°$, während Sedimentations- und Viskositätsuntersuchungen eine deutliche Abnahme der Molekelasymmetrie vermuten lassen. Die Mutarotation von Poly-L-Prolin I ($[\alpha]_D = +40°$) in Wasser wurde durch Untersuchung der Dispersion der Drehung von Viskosität und Sedimentation verfolgt. Die Ergebnisse sprechen für die Annahme, daß Polyprolin I in wäßriger Lösung als rechtsgewundene Helix mit Peptidbindungen in der cis-Konfiguration vorliegt, Polyprolin II dagegen als Linkshelix mit Peptidbindungen in der Trans-Konfiguration.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Idelson, M.* u. *E. R. Blout* (Chem. Research Lab., Polaroid Corp., Cambridge 39, Mass., USA). **Polypeptide. 18. Kinetische Untersuchung der Polymerisation von Aminosäure-N-carboxyanhydriden, hervorgerufen durch starke Basen. (J. Amer. Chem. Soc. **80**, 2387–2393, 1958.)

Mit der Infrarotabsorptionsmethode und der Kohlendioxydentwicklung wurden kinetische Daten der durch starke Basen ausgelösten Polymerisation von γ-Benzyl-L-glutamat-N-carboxyanhydrid unter einer Vielzahl von experimentellen Bedingungen erhalten. Diese Reaktion folgt der 1. Ordnung, im Anschluß an eine anfängliche autokatalytische Periode, und weicht damit von der durch Amine ausgelösten Polymerisation ab, die eine anders verlaufende Geschwindigkeitskurve, eine ca. 100mal größere Geschwindigkeit und Polypeptide höheren Molekulargewichts aufweist. Zusatz von Monomeren nach vollständiger Polymerisation erhöht die Polymerenausbeute ohne Erhöhung der Polymerengröße. Ein starker Lösungsmitteleinfluß auf die Polymerisation wurde festgestellt. Wasserstoffionen sind für die Erzeugung von hochmolekularen Polypeptiden nicht erforderlich. Das niedermolekulare Reaktionsprodukt von starker Base und Aminosäure-N-carboxyanhydrid löst wahrscheinlich die Polymerisationsreaktion aus.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ivin, K. J. (Dept. of Phys. Chem., Univ. of Leeds, Leeds 2, England). **Die scheinbare Dichte einiger Olefin-polysulfone: Volumenänderungen beim Mischen von Olefinen mit Schwefeldioxyd.** (J. Polymer Sci. **25**, 228–230, 1957.)

Die scheinbare Dichte des Polymeren in Lösung kann man berechnen aus dem Verhältnis Ausbeute

zu Kontraktion und aus den bekannten Dichten von Olefin und Schwefeldioxyd unter der Annahme, daß beim Mischen der Komponenten keine Volumenänderung eintritt. Der Vergleich von experimentell ermittelten Dichten und den berechneten scheinbaren Dichten zeigt, daß die Werte im allgemeinen gut übereinstimmen. Unterschiede sind auf nicht-ideale Wechselwirkungen zwischen Olefin und Schwefeldioxyd zurückzuführen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Iwasaki, M., M. Aoki* u. *R. Kojima* (Government Ind. Res. Inst., Nagoya, Japan). **Strukturänderungen von Polytrifluorchloräthylen durch Hitzebehandlung. (J. Polymer Sci. **25**, 377–380, 1957.)

Durch infrarotspektralphotometrische Messungen wurden die durch Hitzeeinwirkung hervorgerufenen Strukturänderungen von Polytrifluorchloräthylen bei Atmosphärendruck und im Vakuum untersucht. Die Verschiebung bestimmter Absorptionsmaxima wird diskutiert und auf den Unterschied der Strukturänderung in Luft und im Vakuum hingewiesen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Kämmerer, H.* (Organ.-chem. Inst. der Univ. Mainz). **Über Phenol-Formaldehyd-Kondensate definierter Konstitution und einheitlicher Molekelgröße. (Angew. Chem. **70**, 390–398, 1958.)

Es wird die Darstellung von Oxymethylphenolen, die man oft als Ausgangsverbindungen für Phenol-Formaldehyd-Kondensate verwendet, geschildert. Ferner wird über den Aufbau molekulareinheitlicher Kondensate definierter Konstitution, sowie über den Aufbau von linear bzw. räumlich vernetzten Polyoxybenzyläthern, d. h. von molekular-uneinheitlichen Phenol-Formaldehydkondensaten, die aber aus gleichförmigen, einheitlichen Bausteinen bestehen, berichtet. Diese Produkte ermöglichen eine leichte und eindeutige Untersuchung der Zusammenhänge von physikalischen sowie chemischen Eigenschaften mit der Konstitution von Phenol-Formaldehyd-Kondensaten.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Katchalsky, A., K. Rosenheck* und *B. Altmann* (Weizmann Institute of Science, Rehovot, Israel). **Poly-2- und Poly-4-Vinylpiperidin. (J. Polymer Sci. **23**, 955–965, 1957.)

Durch katalytische Hydrierung von Poly-2-Vinylpyridin bzw. Poly-4-Vinylpyridin bei einem Wasserstoffdruck von 250 Atm. und einer Temperatur von 220°–250°C wurden Poly-2-Vinylpiperidin und Poly-4-Vinylpiperidin hergestellt. Als Katalysator diente Palladium. Die Hydrochloride, sowie die Acetylderivate und Phenylureate der neuen Polymere konnten isoliert werden. Die Molekulargewichte wurden durch Lichtstreuung und Viskositätsmessungen in Chloroform und Methanol bestimmt. Die Untersuchungen ergaben, daß sie im Bereich von 10000 und 35000 liegen. Die elektrochemischen Eigenschaften wurden durch potentiometrische Titration und Elektrophorese untersucht. Aus der Art der Titrationskurven entnahm man, daß in Polyvinylpiperidin keine merklichen Wechselwirkungen mit den Molekülnachbarn zu finden sind. Aus den potentiometrischen und den elektrophoretischen Daten wurde die Säuredissoziationskonstante der Polymeren berechnet. Sie liegt um eine Zehnerpotenz unter der Dissoziationskonstante der monomeren Piperidine.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Allan, A. J. G.* (Polychemicals Dept., E. I. du Pont de Nemours & Co., Inc. Wilmington, Del., USA). **Die Benetzungsfähigkeit und kinetische Friktion von Polytetrafluoräthylen. (J. Polymer Sci. **24**, 461–466, 1957.)

Die Benetzungsfähigkeit von Polytetrafluoräthylenfilm-Oberflächen wurde durch Beobachtung des fortschreitenden Gleichgewichtskontaktwinkels untersucht, der durch einen Flüssigkeitstropfen auf der Oberfläche gebildet wird. Die Oberflächenbehandlung, die erforderlich ist, um für verschiedene Substrate eine gute Adhäsion zu gewährleisten, ruft eine erhebliche Zunahme der Polarität der Oberfläche hervor, wie aus den Messungen der Kontaktwinkel mit einer Reihe von Lösungen in Äthanol und Wasser hervorgeht. Messungen des Koeffizienten der kinetischen Friktion lassen erkennen, daß die unbehandelte Seite von behandeltem Material denselben Friktionskoeffizienten hat wie vollständig unbehandelter Film, daß aber die behandelte Seite einen beträchtlich höheren Koeffizienten aufweist. Diese höhere Friktion wird eher der Scherung an den Verbindungsstellen in der Masse als der an der Zwischenfläche zugeschrieben.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Atkinson, B.* u. *G. R. Cotten* (Chem. Dept., Imperial Coll. of Sci. and Technol., London SW 7, England). **Reaktionskinetik der Polymerisation von Methylmethacrylat in wäßriger Lösung. (Trans. Far. Soc. **54**, 877–885, 1958.)

Es werden die reaktionskinetischen Vorgänge bei der Polymerisation von Methylmethacrylat in wäßriger Lösung untersucht. Als photochemischen Initiator geben die Verfasser einen Eisen-(III)-hydroxyd-Komplex an. Die Selbstbeschleunigung der Polymerisation wurde verfolgt, ebenso der Abfall der Reaktionsgeschwindigkeit zum Schluß der Reaktion. Den Meßergebnissen werden die Parameter einer theoretischen Gleichung angepaßt. Abweichungen, die gefunden wurden, sollen von der jeweils vorhandenen Konzentration des Polymeren in der Lösung abhängen. Geschwindigkeitskonstanten werden näherungsweise bestimmt. Man findet daß die nach Ablauf einer gewissen Reaktionszeit erreichte Grenzkonstante in wäßriger Lösung etwa tausendmal kleiner ist als bei der Blockpolymerisation von Methylmethacrylat.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Bengough, W. I.* (Dept. of Chem. Techn., Royal Coll. of Sci. and Technol., Glasgow, Großbritannien). **Eine dilatometrische Methode zur Verfolgung des nichtstationären Zustandes bei chemischen Reaktionen. Teil 1. Die Bestimmung der Geschwindigkeitskoeffizienten für die Vinylacetatpolymerisation. (Trans. Far. Soc. **54**, 868–876, 1958.)

Es wird eine Methode beschrieben, nach der mit Hilfe eines Vakuummantel-Dilatometers der nichtstationäre Zustand bei Polymerisationsreaktionen verfolgt werden kann. Etwa 30 sec lang bleibt die Reaktion adiabatisch, und bei den meisten Monomeren verursacht die Reaktionswärme der Polymerisation eine Expansion, die numerisch größer ist als die infolge der Polymerenbildung eintretende Kontraktion. Dadurch wird es möglich, die Reaktionsgeschwindigkeit und die entsprechende Halbwertszeit aus Expansion-Zeit-Kurven zu entnehmen, die während der ersten halben Minute der Reaktion aufgenommen wurden. Nach dieser Methode wurde die Polymerisation von Vinylacetat mit 1,1′-Azo-bis-(cyclohexan)-carbonitril als

Photosensibilisator untersucht. Die Ergebnisse stehen in guter Übereinstimmung mit der Mehrheit der Werte, die von anderen Autoren nach anderen Methoden erhalten wurden.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Ang, F.* (Institute of Polymer Res., Polytechnic Inst. of Brooklyn, Brooklyn, N. Y., USA). **Lösungseigenschaften von isotaktischem Polystyrol. (J. Polymer. Sci. **25**, 126–128, 1957.)

Die Herstellung von isotaktischem Polystyrol und die Bereitung eines *Ziegler*-Katalysators werden ausführlich beschrieben. Das erhaltene Polymerisat wird durch Zusatz von Methanol zu Tetralinlösungen fraktioniert. Die gewonnenen neun Fraktionen überdecken einen Molekulargewichtsbereich von 40000 bis 1000000. Es werden osmotische und viskosimetrische Messungen in Toluol bei Zimmertemperatur durchgeführt. Die Übereinstimmung der Molekulargewichte ist ausgezeichnet. Der Zusammenhang zwischen der intrinsic viscosity und dem Molekulargewicht ist bei doppellogarithmischer Auftragung linear. Die Zahlenfaktoren in der *Staudinger*-Gleichung liegen nahe bei den Werten, die für ataktisches Polystyrol gefunden wurden. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Breitenbach, J. W.* (Chem. Inst. der Univ. Wien, Österreich). **Polymerisation und Polymere von N-Vinylpyrrolidon. (J. Polymer Sci. **23**, 949 bis 953, 1957.)

Es werden Experimente über die Polymerisationsgeschwindigkeit von N-Vinylpyrrolidon in Gegenwart und Abwesenheit von Azo-bis-isobutylnitril als Initiator beschrieben. Die Reaktionen von N-Vinylpyrrolidon in wäßriger Lösung werden kurz erläutert. Ausführlich wird der begrenzte Quellungsgrad des Polymerisats diskutiert, welcher durch die Wahl des Lösungsmittels, durch die Temperatur und – in wäßrigen Lösungen auch – durch Ionen, die innerhalb des Gelnetzwerkes vorhanden sind, beeinflußt wird. Die ionisierten Gruppen können durch Copolymerisation mit ungesättigten Säuren oder durch Adsorption von Ionen aus der Lösung eingeführt werden. Eine Reihe von Farbstoffen fördert besonders die Bildung von Polyelektrolytgelen mit geringer Ladungsdichte. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

Valentine, L.* (Chem. Dept., Univ. of Aberdeen, Scotland, Großbritannien). **Einige Beiträge zur direkten und durch Cyclohexan angeregten Photo-Polymerisation von Vinylchlorid. (J. Polymer Sci. **24**, 439–443, 1957.)

Es wird gezeigt, daß die Photo-Polymerisation von Vinylchlorid im Block mit Cyclohexan als Initiator eine sog. „Gel-Wirkung" aufweist, d. h. die Reaktionsgeschwindigkeit nimmt über einen langen Zeitraum zu Beginn der Reaktion stetig zu. Das Cyclohexanon hat bei dieser Reaktion zwei Funktionen, es dient sowohl als Lösungsmittel als auch als Photosensibilisator. Eingehend wird der Mechanismus der Initiation durch Cyclohexanon diskutiert. Die Annahme, daß Diradikale gebildet werden, wird als ziemlich unsicher hingestellt. *H. Diener* (Frankfurt a. M.)

6. Experimentelle Methodik

a) Methoden und Geräte

Feazel, C. E.* u. *E. A. Verchot* (South. Res. Inst., Birmingham, Ala., USA). **Eine einfache Anwendungstechnik der Infrarotspektroskopie zur Untersuchung des Aushärtens von Epoxyd-Harzen. (J. Polymer Sci. **25**, 351–353, 1957.)

Eine einfache und schnelle Methode zur Verfolgung der Abnahme der Epoxydgruppen eines Epoxyd-Harzes beim Aushärten mit Hilfe der Infrarotspektroskopie wird beschrieben. Kunstharzfilm und Härtemittel wurden zwischen zwei Natriumbromid-Platten gebracht und zum Aushärten erwärmt. Während des Prozesses wurde das Infrarotspektrum in Abhängigkeit von der Zeit aufgenommen. Die verschiedenen Aktivitäten von Diaminen als Härtemitteln wurden nach dieser Methode bestimmt und verglichen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Hannig, K.* (Max-Planck-Inst. für Eiweiß- und Lederforsch., München). **Eine Apparatur zur kontinuierlichen Ablenkungselektrophorese auf Filtrierkarton bei gleichzeitiger Anwendung hoher Feldstärken. (Z. physiol. Chem. **311**, 63–78, 1958.)

Beschreibung von Methode und Apparatur zur kontinuierlichen Trennung von Stoffgemischen auf Filtrierkarton durch Ablenkung im elektrischen Feld. Hiermit konnte die Durchsatzleistung gegenüber den bisher verwendeten Anordnungen auf Filtrierpapier als Elektrophoreseträger um das Zwanzigfache gesteigert werden. Die präparative Trennung von Farbstoffgemischen, von Abbaupeptiden und von Serum wurde mit dieser Anordnung durchgeführt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Jung, E., H. Plesse* u. *A. Reule* (Oberkochen). **Zwei Filterphotometer für die klinische und analytische Chemie. Teil I. (Z. Instrumentenk. **66**, 116 bis 121, 1958.)

Nach Diskussion der Eigenschaften der in den *Zeiss*-Filterphotometern ELKO II und ELKO III verwendeten S- und SE-Filter werden Aufbau, elektrische Schaltung und Eigenschaften des ELKO III beschrieben.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

van Nispen tot Pannerden, E. B. L. M.* (Clin. Chem. Lab. St. Elisabeth's Gasthuis, Arnhem, Niederlande). **Eine einfache Apparatur zur Auswaschung von Papierstreifen für Elektrophorese. (Clin. Chim. Acta **3**, 300–301, 1957.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur, in der die Auswaschung der an einer Klammer frei aufgehängten stationären Papierstreifen in einem mit Rücklauf versehenen Glaszylinder erfolgt, in welchem die Elutionsflüssigkeit durch Bewegung der Anordnung über eine Exzentervorrichtung mit Synchronmotor kontinuierlich über die Streifen läuft. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Lotmar, W.* (Kern & Co., Ltd., Aarau, Schweiz). **Ein Kurvenzeichner für die Kernsche Elektrophoreseapparatur LK_{30}. (Clin. Chim. Acta **3**, 301 bis 303, 1958.)

Beschreibung einer entwickelten handelsüblichen Vorrichtung zur halbautomatischen Aufzeichnung der mit einer Mikro-Elektrophoreseapparatur mit modifizierter *Jamin*-Interferometereinrichtung erhaltbaren Diagramme.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Schleyer, M.* (Max-Planck-Inst. für Eiweiß- und Lederforsch., München). **Messungen des Zeta-Potentials an Trägermaterialien für Zonenelektrophorese. (Z. physiol. Chem. **311**, 29–40, 1958.)

Mit dem Ziele der Auffindung von Substanzen, die in allen p_H-Bereichen der verwendeten Pufferlösungen einen möglichst kleinen elektrokinetischen Effekt aufweisen und damit als Trägermaterial bei der Zonenelektrophorese besonders geeignet sind, wurden Glaskugeln, Quarz, Edelkorund, Polyäthylen, Polyvinylchlorid und Elektrophresepapier mittels einer hierfür entwickelten besonders geeigneten Apparatur untersucht. Ferner wurden an Glaskugeln Bestimmungen über die Abhängigkeit des Zeta-Potentials von der Kapillarenweite, von Temperatur und angelegter Spannung durchgeführt. Keine der geprüften Substanzen zeigte das Zeta-Potential 0 in allen p_H-Bereichen. Neben Elektrophoresepapier waren die geringsten Potentialwerte bei Polyäthylen und Polyvinylchlorid anzutreffen. Bei allen Substanzen stieg das Zeta-Potential mit zunehmendem p_H-Wert in Veronalpufferlösung meist linear an, während bei Verwendung von Phosphatpufferlösungen die sich aus der p_H-Abhängigkeit des Zeta-Potentials ergebenden Kurven zum Teil Maxima und Minima aufwiesen. Die Meßwerte für die Zeta-Potentiale lagen in sämtlichen Fällen unter 0,02 Volt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Weber, W.* (Braunschweig). **Die neuere Entwicklung der viskosimetrischen Meßgeräte für Flüssigkeiten. (Z. Instrumentenk. **66**, 107–113, 1958.)

Übersichtsarbeit über die Entwicklung der viskosimetrischen Meßgeräte in den letzten 25 Jahren. Der Verfasser stellt fest, daß außer der vorerst nur zögernden Anwendung der Dämpfung von Ultraschall zur Viskositätsbestimmung im Berichtszeitraum kein grundsätzlich neues Meßverfahren gefunden wurde und der Schwerpunkt der Entwicklung zur Zeit auf dem Sektor der Rotationsviskosimeter liegt. Im einzelnen werden behandelt: Kapillar-, Rotations-, Schwingungs- und Fallkörperviskosimeter, sowie einige Geräte, die nach verschiedenen Meßverfahren arbeiten (z. B. Bandviskosimeter). 40 Literaturzitate.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Wunderly, C.* (Med. Univ.-Klinik, Zürich, Schweiz). **Kontrollen für Elektrophorese in Agar-Agar-Gel. (Clin. Chim. Acta **3**, 298–299, 1958.)

Beschreibung einer Möglichkeit zur Verfolgung der elektrophoretischen Wanderung von Serumproteinen bei der Elektrophorese in Agar-Agar. Durch Verwendung eines mit Bromphenolblau angefärbten 35%igen Dextransoles, sowie eines mit o-Nitroanilin angefärbten zweiten Soles als Indikatoren, die teilweise in das Gel diffundieren und im elektrischen Feld in entgegengesetzten Richtungen wandern (bedingt durch Elektrophorese beim ersteren Farbstoff, durch Elektroosmose bei o-Nitroanilin), ist es möglich, die verschiedenen Proteinfraktionen zu lokalisieren (Albuminfraktion sofort, die übrigen nach Denaturierung durch Eintauchen des Trägergeles in eine 2%ige Essigsäurelösung.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Berg, R. L.* u. *R. G. Beeler* (Depts. of Med., Massachusetts General Hosp. and Harvard Med. School, Boston, Mass., USA). **Eine verbesserte Methode zur Ausführung der Dichtegradient-Elektrophorese (Density-Gradient Electrophoresis). (Anal. Chem. **30**, 126–129, 1958.)

Die Dichtegradient-Elektrophorese, eine der leistungsfähigsten Modifizierungen der einfachen Zonen-Elektrophorese, wird in einer geschlossenen Apparatur durchgeführt, so daß nur eine relativ geringe Menge der Untersuchungslösung benötigt wird. Durch Anwendung von Silber-Silberchlorid-Elektroden wird Gasbildung vermieden. Eine besondere Anordnung zur automatischen Variation des Dichtegradienten wird beschrieben. Der Hauptvorteil dieser neuen Elektrophorese-Methode ist eine bessere Stabilisierung der von der Substanz ausgebildeten Anfangszone, woraus sich eine größere Symmetrie für die einzelnen Komponenten ergibt, so daß verschmierte Zonenbilder vermieden werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Devor, A. W.* u. *C. André* (Ohio State Univ., Coll. of Med., Columbus, O., USA). **Untersuchungen über die Verwendung von Zelluloseschläuchen bei Dialysen. (J. chem. Educ. **35**, 354–355, 1958.)

Bei der Dialyse gleicher Volumen von 1%igen Dextrinlösungen gegen destilliertes Wasser war nach Gleichgewichtseinstellung innerhalb von 5 Tagen in engeren Schläuchen wesentlich weniger nichtdialysierbarer Substanzrückstand vorhanden als in weiteren. Durch wesentliche Ausdehnung der Dialysierzeiten ergab sich stets ein Unterschied (von der gleichen Größenordnung) zwischen beiden Schläuchen, weshalb diese überraschende Diskrepanz – zumindest nicht in der Hauptsache – durch Unterschiede in der Dialysegeschwindigkeit wegen der unterschiedlichen Membranfläche bedingt sein kann. Als Ursachen für diese Beobachtung werden Hydrolyse durch Bakterien und die Möglichkeit unterschiedlicher maximaler Porenweiten trotz gleichem Durchschnittswert vermutet. Es wird deshalb vorgeschlagen, die Vergleichbarkeit von Dialysewerten durch Verwendung eines Dextrinstandards zu ermöglichen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Glenn, W. G.* u. *H. A. Jaeger* (School of Aviation Med., USAF., Randolph Air Force Base, Tex., USA). **Eine billige Apparatur für kontinuierliche Elektrophorese. (J. chem. Educ. **35**, 360–361, 1958.)

Beschreibung einer einfachen Apparatur zur kontinuierlichen Papierelektrophorese mit Fraktionensammler, wobei der Elektrophoreseträger vertikal eingespannt ist. Ihre Brauchbarkeit wurde bei der Analyse tierischer Seren erfolgreich geprüft.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Hertel, K. L.* (Agricultural Experiment Station, University of Tennessee, Knoxville, Tenn., USA). **Die Messung der Luftdurchlässigkeit von Ansammlungen von Fasern als brauchbarer Weg zur Bestimmung der Faserdicke. (Text. Res. J. **28**, 442 bis 444, 1958.)

Erwägungen zur Brauchbarkeit der Methode im Fall der hohlen Baumwollfasern.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

Guerrant, G. O.* (Exploration and Production Res. Div., Shell Development Co., Houston 25, Tex., USA). **Eine Ultramikromethode zur Molekulargewichtsbestimmung. (Anal. Chem. **30**, 143–149, 1958.)

Aus den Erfordernissen geochemischer Untersuchungen ging eine Methode hervor, mit der es möglich ist, Molekulargewichte von Komponenten organischer Gemische aus einer Substanzmenge von nur 1 mg zu bestimmen. Das Prüfungsmaterial wird von einer wendelförmigen, kalibrierten Wolfram-Feder suspendiert, die in einem Gefäß mit einer Standard-Bezugslösung eingeschlossen ist. Aus

der Bezugslösung wird isotherm Lösungsmittel in das Testmaterial destilliert, bis sich zwischen den Dampfdrucken beider Lösungen Gleichgewicht eingestellt hat. Aus der Menge der Probe, des destillierten Lösungsmittels und der Molarität der Standard-Bezugslösung kann man das Molekulargewicht mit nicht mehr als 3% Fehler bestimmen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Harness, A. A.* (Res. Dept. Imperial Chemical Industries Ltd. Plastic Division, Welwyn Garden City, Herts, England). **Über fehlerhafte osmotische Meßergebnisse, die durch partielles Austrocknen der Zellophan-Membranen verursacht werden. (J. Polymer Sci. **24**, 492–493, 1957.)

In einer Versuchsreihe zeigt der Verfasser, daß die bei osmotischen Messungen verwendeten Membranen aus Zellophan fehlerhafte Resultate verschulden, wenn sie bei der Füllung der osmotischen Kammern einige Minuten der freien Atmosphäre ausgesetzt sind. Die osmotischen Steighöhen werden bis zu 30% zu tief gefunden. Eine mehrere Minuten lang unbenetzt gebliebene Membran soll erst nach mehrmonatiger Aufbewahrung in Lösungsmittel wieder brauchbare Resultate liefern.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

Korte, F.* u. *H. Weitkamp* (Chem. Inst. der Univ. Bonn). **Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren an Papierchromatogrammen. Bestimmung spezifischer Aktivitäten ^{14}C-markierter Verbindungen am Chromatographiepapier. (Angew. Chem. **70**, 434–437, 1958.)

Ein Verfahren zur qualitativen und quantitativen Bestimmung papierchromatographisch erhaltener Substanzen, das in der Messung von Absorptions- und Fluoreszenzspektren mit Hilfe einer Ulbrichtschen Kugel und eines selbstregistrierenden Spektralphotometers besteht, wird beschrieben. Es werden nur 0,1–5 γ Untersuchungsmenge benötigt. Aktivierungsbestimmungen ^{14}C-markierter Substanzen können direkt am Papier vorgenommen werden, so daß die Nachteile einer Elution vermieden werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Sawyer, D. T., R. L. Pecsok* u. *K. K. Jensen* (Div. of Phys. Sci., Univ. of Calif., Riverside, Cal., USA). **Ein Polarograph mit Direktanzeige des Elektrodenpotentials. (Anal. Chem. **30**, 481–484, 1958.)

Ein neuer Polarograph, der eine direkte Messung des Elektrodenpotentials oder der angelegten Spannung mit Hilfe eines X-Y-Registriergerätes gestattet, wird beschrieben. Durch Anwendung einer dritten Elektrode ist für die automatische Korrektur des Spannungsabfalls in der Zelle, wie er meist bei organischen Lösungsmitteln auftritt, Sorge getragen. Der Apparat ist handlich und vielseitig anwendbar. Die Meßergebnisse werden in klarer, übersichtlicher Form registriert. Die Anzeigegenauigkeit des Gerätes liegt innerhalb von $\pm$ 2 mV.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Strain, H. H.* (Argonne Nat. Lab., Lemont, Ill., USA). **Eine Apparatur für kontinuierliche Elektrochromatographie. (Anal. Chem. **30**, 228–231, 1958.)

Eine einfache, leistungs-, anpassungsfähige und wirtschaftliche Apparatur für kontinuierliche chromatographische Trennungen wird beschrieben. Ein dickes, weiches trapezförmiges Industrie-Filterpapier, das den Strom des Trägerelektrolyten regulieren soll, ist an einem Polystyrol-Schaumgummiblock angebracht, der gleichzeitig als mechanische Stütze und, zusammen mit einer Polyäthylenfolie, als Schutz gegen die Verdunstung der Elektrolytlösung dient. Die kontinuierliche Trennung verschiedener anorganischer Ionen wurde mit dieser Apparatur durchgeführt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

b) Analyse

Cooper, D. R.* (Leather Inds., Res. Inst., Rhodes Univ., Grahamstown, Südafrikanische Union). **Einfluß von Boratpuffer auf die Elektrophorese von Serum. (Nature **181**, 713–714, 1958.)

Es wurde festgestellt, daß bei Serumanalysen (Rind) durch Verwendung von Borat an Stelle von Barbituratpuffer (in beiden Fällen $p_H = 8{,}6$; $\varphi = 0{,}05$) durch das Boration die Beweglichkeit einer oder mehrerer Komponenten des Serums größer wird. So tritt bei Papierlektrophoresen vor der intensiven Albuminbande noch eine schwächere Bande auf. Es wird vermutet, daß das Boration mit proteingebundenen Kohlenhydraten reagiert, die sich praktisch in sämtlichen Konstituenten des Serums finden.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Fisher, R.* (Dept. of Pathol., University Hospital, Saskatoon, Canada). **Chromatographische Extraktion des von biologischem Material aufgenommenen Krystallviolett. (Naturwiss. **45**, 287, 1958.)

Zu papierchromatographischen Zwecken wird je eine Methode für die quantitative Bestimmung aufgenommenen Kristallvioletts oder Jods für Woll- oder andere Fasern und für Bakterien oder andere Proteine mitgeteilt.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Foster, A. B.* (Dept. of Chem., Univ. of Birmingham, Großbritannien) u. *D. A. L. Davies* u. *M. J. Crumpton*. **Wirkung von Perjodat auf einige Polysaccharide mit Gehalt an Aldoheptosezuckern. (Nature **181**, 412–413, 1958.)

Eine Methode zur Bestimmung der Lokalisation der Heptosereste in bestimmten Polysacchariden wurde ausgearbeitet, wobei nacheinander angewandt werden: Perjodatoxydation, Reduktion mit Natriumborhydrid und Hydrolyse durch Säuren. Bei den untersuchten Polysacchariden traten wenigstens 2 verschiedene Bindungsarten der Heptoseeinheiten auf, wobei in einem Fall die Heptose sehr schnell von Perjodat angegriffen wird. An einem Beispiele wurde der Zusammenhang zwischen den bei der Perjodateinwirkung auftretenden Strukturänderungen und dem Verlust der serologischen Aktivität des betreffenden Polysaccharides verfolgt. An diesem Beispiele konnte ebenfalls bestätigt werden, daß die durch Natriumborhydrid reduzierbare Endgruppe nicht wesentlich zur serologischen Spezifität beiträgt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Keulemans, A. I. M.* u. *G. W. A. Rijnders* (Shell-Labor., N. V. De Bataafsche Petroleum Maatsch., Amsterdam, Niederlande). **Grundlagen und einige Anwendungen der Gaschromatographie. (Naturwiss. **45**, 301–309, 1958.)

Der *Bericht*, der sich besonders mit der *Gas-flüssig-Verteilungschromatographie* beschäftigt, will zeigen, wie sich seit *A. J. P. Martin* (1941) durch zahlreiche Untersuchungen die theoretischen Grund-

lagen des Verfahrens geklärt und neue analytische Möglichkeiten aufgezeigt wurden. Einander gegenübergestellt werden die Voraussetzungen der Idealchromatographie, die Unterschiede der linearen Chromatographie, die irrealen Voraussetzungen der nichtidealen Chromatographie und die durch unsymmetrische Elutionskurven charakterisierte nichtlineare Chromatographie. Ein weiterer Abschnitt befaßt sich besonders mit den Versuchsbedingungen der Gas-flüssig-Chromatographie (Geschwindigkeit des Trägergases, Temperatur, Drukke, Konzentrationen der Komponenten, geeignete Flüssigkeitssysteme usw.). Die besprochenen Anwendungsbeispiele betreffen verschiedene Möglichkeiten für die analytische Trennung eines C_3–C_4-Kohlenwasserstoffgases.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Ledig, M., J. D. Weill* u. *P. Mandel* (Inst. de Chimie biol., Fac. de Mèdicine, Strasbourg, Frankreich). **Qualitative Untersuchungen über Gewebe-Ribonukleinsäuren. 3. Neue Methoden für Trennung, Bestimmung und Untersuchung der Radioaktivität von Ribonukleotiden ohne vorherige Reinigung der Ribonukleinsäure. (Bull. Soc. Chim. Biol. **40**, 559–607, 1958.)

Beschreibung der papierchromatographischen Trennung von Ribonukleinsäure-Nukleotiden ohne vorherige Reinigung der Ribonukleinsäure (RNS), die sich auf sehr kleine Gewebemengen anwenden läßt. Zwei verschiedene Reaktionswege gestatten entweder die Untersuchung der Verteilung der Ribonukleotide und der spezifischen Aktivität jedes einzelnen Nukleotides oder (durch Umweg über Fixierung an einer Aktivkohlensäule) die rasche Bestimmung der spezifischen Aktivität der gesamten Ribonukleinsäuren.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Modreanu, Fl.* (Inst. de Chimie „Petru Poni" al Acad. R. P. R., Jassy, Rumänien). **Papierchromatographische Strontium- und Bariumbestimmung. (Naturwiss. **45**, 310, 1958.)

Die quantitative Auswertung der Erdalkali-Propionate schätzt die Oberfläche der Flecken planimetrisch auf Whatman Nr. 1 oder an dem auf Kalkpapier mit Tusche gezeichneten Netz ab. Da die Fleckengröße nicht linear vom Metallgehalt abhängt, muß eine Eichkurve bestimmt werden. Empfindlichkeitsgrenze: 0,05 φ M Ba^{++} und 0,1 φ M Sr^{++}.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Miksch, R.* u. *L. Prölss* (München. **Papierchromatographie zur Analyse von Vulkanisaten. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 91 – WT 100 u. WT 133 – WT 138, 1958.)

In dieser Arbeit wird der Nachweis von Vulkanisationsbeschleunigern und Alterungsschutzmitteln mit Hilfe der Papierchromatographie beschrieben. Unter Benutzung einer einfachen Apparatur zur Rundfilter-Chromatographie gelang es den Verfassern in kurzer Zeit eine Trennung und Identifizierung der in Frage kommenden Verbindungen zu erreichen. Sie gingen dabei im allgemeinen von den in Benzol gelösten Acetonextrakten der Vulkanisate aus und bestimmten darin zunächst die sauren Beschleuniger durch Überführung in die Natriumsalze und Trennung derselben mit einem Gemisch aus Ispropylalkohol, Chlorbenzol und Ammoniaklösung Dann wurden jeweils die basischen Beschleuniger durch Schütteln der Benzollösung mit 30%iger HF-Lösung in ihre Hydrofluoride umgewandelt und als solche mit Hilfe einer Mischung aus Butanol, Wasser und Flußsäure isoliert. Zur Chromatographie der Alterungsschutzmittel empfehlen die Autoren eine Trennflüssigkeit aus Isopropylalkohol, Chlorbenzol, Wasser und konz. Ammoniaklösung. Einzelheiten der Verfahren, einige Varianten derselben, die verwendete Apparatur, sowie die R_f-Werte und die Methoden zur Identifizierung der verschiedenen Beschleuniger und Alterungsschutzmittel werden in der Arbeit eingehend und klar beschrieben.

M. Cherubim (Hannover)

Pohloudek-Fabini, R.* u. *K. Luthardt* (Pharm.-chem. Inst. d. Univ., Greifswald). **Papierchromatographischer Nachweis von Estern niederer Fettsäuren in ätherischen Ölen. (Naturwiss. **45**, 314, 1958.)

Wie in Versuchen von *Bayer* und *Reuther* (Angew. Chem. **68**, 698, 1956) werden auch in ätherischen Ölen Estergemische niederer Fettsäuren auf mit Ferrichlorid imprägniertem Papier getrennt und qualitativ identifiziert.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Rentsch, G.* (Madgeburg, Str. der Jugend 28). **Papierchromatographischer Nachweis der Barbiturate durch Addition von Cl^2 an die Amidgruppe. (Naturwiss. **45**, 314, 1958.)

Literatur zu diesem Verfahren nach *Zahn* und *Rexroth* s. Z. analyt. Chem. **148**, 181, 1955. Sicher ansprechbar auf 50 γ/ml Barbiturat.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Schouteden, F.* u. *J. Herbots* (Gevaert Photo-Producten N.V. Res. Dept., Antwerpen, Belgien). **Potentiometrische Titration von Ammoniak und Hydroxylamin in Gegenwart von Polymeren mit Hydroxamsäure-Seitenketten. (Makromol. Chem. **27**, 256 bis 260, 1958.)

In einem System, das Ammoniak, Hydroxylamin und Polymere mit einem genügend hohen Prozentsatz von Hydroxamsäure-Seitenketten enthält, kann man nach der hier beschriebenen Methode eine potentiometrische Titration der Basen durchführen, indem man das Polymere als Fe(III)-Komplex aus der Lösung ausfällt, überschüssiges Eisen als Hydroxyd entfernt und danach die Titration vornimmt.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Weltzien, H. C.* (Inst. f. Pflanzensch. d. Landwirtsch. Hochsch., Hohenheim). **Ein biologischer Test für fungizide Substanzen auf dem Papierchromatogramm. (Naturwiss. **45**, 288–289, 1958.)

Zu quantitativen Bestimmungen der 18 geprüften Präparate dient als Test der aus Luzernesame isolierte *Stemphylium consortiale*. Als Verunreinigung auftretendes *Penicillium* stört wenig. Wegen wechselnder Menge an Füllstoffen in den Präparaten schwanken die Nachweisgrenzen zwischen 0,05 und 25 γg, liegen aber bei den reinen Präparaten erheblich niedriger. Eine Unterscheidung nach den R_f-Werten ist nicht möglich.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Granzer, E.* (Max-Planck-Inst. für Eiweiß- und Lederforsch., München). **Eine Methode der elektrophoretischen Trennung von Proteinen und Peptiden. (Z. physiol. Chem. **311**, 46–53, 1958.)

Durch Nebenvalenzkräfte – hauptsächlich Wasserstoffbrückenbindungen – bedingt liefert die elektrophoretische Trennung von Peptid- oder

Proteingemischen voneinander scharf abgegrenzten Trennbanden im Gegensatz zur weitverbreiteten Annahme häufig keine einheitlichen oder ihrer Zusammensetzung nach charakteristischen Fraktionen. Die Ausschaltung dieser störenden Affinitätsbeziehungen durch Zusatz wasserstoffbrückenlösender Stoffe, wie Phenol, Harnstoff oder Guanidin, läßt einen wesentlich besseren elektrophoretischen Trenneffekt erreichen. Dieser wurde an der kontinuierlichen elektrophoretischen Trennung eines durch Abbau von Insulin mittels Chymotrypsin erhaltenen Gemisches unter Phenol- oder Harnstoffzusatz demonstriert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Meulemans, O.* u. *E. Oosterwoud* (Lab. of the „Wilhelmina Kinderziekenhuis", Utrecht, Niederlande). **Ein konstanter Albuminfaktor zur Berechnung der Prozentzusammensetzung der durch Eluierung von Papierelektrophoresestreifen erhaltenen Proteinfraktion. Die Azocarmin-Anfärbung der Streifen. (Clin. Chim. Acta **3**, 275, 1958.)

Diskussion einer neuen Methode zur Berechnung des Prozentanteiles von Serumprotein. Nach dieser Methode streut der gewöhnlich zur Korrektur der Extinktion der Albuminfraktion nach der Elutionsmethode erhaltene Faktor wesentlich geringer. Die Größe des neuen Faktors beträgt 1,22 ± 0,06, die des alten Faktors war 1,64 ± 0,29.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Uriel, J.* (Serv. de Chimie Microbienne, Institut Pasteur, Paris, Frankreich). **Quantitative Deutung der Ergebnisse nach Elektrophorese in Agar-Agar. I. Allgemeine Betrachtungen. Anwendungen auf die Untersuchung isolierter Proteinkomponenten. (Clin. Chim. Acta **3**, 234–247, 1958.)

Die Anwendung der Densitometrie auf Proteine nach elektrophoretischer Trennung in Agar-Agar, sowie ihre Anfärbung mit geeigneten Reagenzien wird beschrieben. Einige Probleme im Zusammenhang mit der optischen Meßanordnung wurden untersucht, sowie Verfahren zur Auswertung der Kurven für die optische Dichte entwickelt. Diese Methodik wurde auf einige isolierte und gereinigte Proteinpräparate aus normalem menschlichen Serum angewandt, wobei man in jedem Falle eine gute lineare Beziehung zwischen der Intensität der Färbung und der Proteinkonzentration in der Probe erhielt. Offensichtlich ist die Fähigkeit zur Bindung von Amidoschwarz in allen Fällen die gleiche, doch reichen die durchgeführten Versuche noch nicht zur Ableitung einer für alle Serumproteine gültigen Arbeitsvorschrift aus. Die Vorteile der Elektrophorese in Agar-Agar gegenüber der Papierelektrophorese hinsichtlich der quantitativen Proteinanalyse werden diskutiert.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

7. Kunststoffe und Kautschuk

a) Polyplaste

Kühn, W.* (Stuttgart-Feuerbach). **Polyäthylen-Vorbehandlung und -Bedruckbarkeit. (Kunstst. **48**, 242–248, 1958).

Die Erzielung von kratz- und scheuerfesten Farbdrucken auf Polyäthylenfolien und Polyäthylen-Folienschläuchen erfordert eine Vorbehandlung der Oberfläche, für die die zur Zeit gebräuchlichen Methoden, die chemischer und elektrischer Art sein können oder auf Hitzeeinwirkung beruhen können, ausführlich geschildert werden. Die Wahl des Druckverfahrens richtet sich nach den Wirkungen, die erzielt werden sollen, die Anwendung von Buchdruck, Gummidruck, Tiefdruck und Siebdruck wird für die jeweiligen Erfordernisse beschrieben. Eine eingehende Besprechung der Druckfarben und Druckmaschinen gibt dem Praktiker wertvolle Hinweise.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Ping-Lum, H., T. Ting-Pao* u. *C. Chiao-Hwa* (Dept. of Chem., Nankai Univ., Nankai, Chinesische Volksrepublik). **Darstellung und Bestimmung der Eigenschaften von Kationenaustauscherharzen in Perlenform. I. Typus der Carboxylsäuren. (Acta Chim. Sinica **24**, 36–41, 1958.)

Nach folgenden Verfahren wurden perlenförmige Kationenaustauscher hergestellt:

1. Copolymerisation von Methylmethacrylat mit variierenden Mengen einer 55%igen Lösung von Divinylbenzol, gefolgt von Hydrolyse mit Säuren oder Basen;

2. Copolymerisation von Methacrylsäure mit verschiedenen Mengen 55%iger Divinylbenzollösung;

3. Copolymerisation von Methacrylsäure mit Allylmethacrylat und einer 55%igen Lösung von Divinylbenzol.

Die nach der ersten Methode erhaltenen Harze besitzen geringe Austauscherkapazitäten, was wahrscheinlich auf mangelhafte Hydrolyse des Copolymers aus Methylmethacrylat und Divinylbenzol zurückzuführen ist. Die auf den beiden anderen Wegen gewonnenen Harze besitzen dagegen hohes Austauschervermögen und sind opak.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Scheurlen, A.* (Leverkusen). **Methoden zur Herstellung von Schaumstoffen unter besonderer Berücksichtigung von Treibmitteln. (Kunststoffe **47**, 446–455, 1957.)

Zur Herstellung von Schaumstoffen werden einige Verfahren beschrieben:

1. Die Mischverfahren, bei denen durch Vermischen des zu schäumenden Materials mit einem fließfähigen Schaum, z. B. aus einer wäßrigen Seifenlösung und Luft, eine schaumartige Masse erzeugt wird, die sich dann durch Trocknen, Vernetzen usw. verfestigt.

2. Die physikalischen Treibverfahren beruhen auf der Erscheinung, daß sich bei höheren Temperaturen unter entsprechendem Druck Gase in manchen Kunststoffen gut lösen. Dadurch entstehen übersättigte Gaslösungen, die bei Entlastung des Druckes eine Blasenbildung bewirken.

3. Bei den chemischen Treibverfahren ist die Blasenbildung durch eine chemische, gasbildende Reaktion bedingt. Als Treibmittel werden Azoverbindungen, Sulfohydrazide, N-Nitrosoverbindungen und Azide verwendet, deren Verarbeitung bei einigen Kunststoffen (Polyvinylchlorid und Polyäthylen) beschrieben wird. Die Zersetzung einiger Treibmittel wird an Hand von Diagrammen erläutert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Ruszynák, I., I. Géczy* u. *M. Répási* (Inst. für prakt. Chemie der Techn. Univ., Budapest, Ungarn). **Herstellung und Untersuchung einiger Eigenschaften von bei Zimmertemperatur härtenden Polyäthylenglykolmaleat - Phthalat - Methylmethacrylat-Copolymeren. (Acta Chim. Hung. **14**, 61–67, 1958.)

Aus Äthylenglykol, Maleinsäureanhydrid, Phthalsäureanhydrid und Methylmethacrylat wur-

de ein bei 25° härtendes Kontaktharz hergestellt. Optimale chemische Eigenschaften wurden bei einem aus ungesättigten Polyestern der Maleinsäure und Phthalsäure (im Molverhältnis 4:1) und Methylmethacrylat hergestellten Kontaktharz gefunden, während das ohne Anwendung von Phthalsäure hergestellte Copolymer über die besten mechanischen Eigenschaften verfügte. Die Gelierzeit der erhaltenen Gemische variierte bei Raumtemperatur von drei Stunden bis drei Minuten, die Dauer der Polymerisation von 30 Minuten bis 5 Minuten. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schwabe, H. G.* (Krefeld). **Die Herstellung luftdurchlässiger Kunstleder. (Kunstst. **48**, 285–287, 1958.)

Nach einer Zusammenfassung der bekannten Methoden zur Herstellung luftdurchlässiger Kunstleder oder Folien auf PVC-Basis, entweder auf mechanische Art, durch Hochfrequenzentladungen, durch Zusatz von bestimmten Füllstoffen oder durch eine partielle Beschichtung, wird ein neu entwickeltes Verfahren, das „Dornair-Verfahren", beschrieben, das eine neue Art der partiellen Beschichtung darstellt und sehr vielfältige Anwendungsmöglichkeiten zur Belegung ganz verschiedener Werkstoffe bietet.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

McCall, D. W.* u. *W. P. Slichter* (Bell Telephone Laboratories Inc., Murray Hill, N.J., USA). **Diffusion durch Äthylenpolymere. III. Einflüsse von Temperatur und Druck. (J. Am. Chem. Soc. **80**, 1861–68, 1958.)

Die konzentrationsabhängige Diffusion von einigen organischen Flüssigkeiten, größtenteils Kohlenwasserstoffen, in Polyäthylen wurde in Abhängigkeit von Temperatur, Druck, Konzentration und Struktur der diffundierenden Stoffe gemessen. Die Abhängigkeit von der Konzentration und der Temperatur wurden mit Hilfe einer Resorptions- und einer „Zeit-Verzögerungs"-Methode verfolgt, die Druckabhängigkeit mit einer neuen dielektrischen Methode bestimmt. Die Aktivierungsenergie wurde für alle diffundierenden Substanzen zu ∼ 15 kcal/Mol erhalten.

Die Unabhängigkeit dieser Größe von der Art der diffundierenden Substanz wird durch die Annahme einer sterischen Hinderung in der Bewegung der polymeren Moleküle erklärt. Unter Verwendung der *Eyring*schen Theorie der absoluten Reaktionsgeschwindigkeiten werden eine Aktivierungsentropie und Aktivierungsvolumina erhalten. Es wird eine einfache Modellvorstellung, die die erhaltenen Aktivierungsvolumina zu der Struktur der diffundierenden Flüssigkeiten in Beziehung setzt, vorgeschlagen. *K. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Cooper, W.* u. *T. B. Bird* (Dunlop Res. Centre, Birmingham, England). **Brückenbildung in Butadien-Acrylat-Polymeren mit Erdalkalihydroxyden. (Ind. Eng. Chem. **50**, 771–776, 1958.)

Durch Behandlung mit Erdalkalihydroxyden wurden die Polymerisate unter Bildung von Metallsalzbrücken „vulkanisiert". Es werden die Einflüsse von Umsatz an Monomeren, von der Zusammensetzung des Copolymerisates und von Art und Konzentration an Füllsubstanzen auf die mechanischen Eigenschaften des Polymeren untersucht und der Mechanismus der „Vulkanisation" diskutiert.

K. G. Gelhaar (Berlin-Dahlem)

Sauer, H.* (Lethmathe in Westf.). **Kunstharze für glasfaserverstärkte Kunststoffe. (Kunststoffe **48**, 205–212, 1958.)

Für die Herstellung von glasfaserverstärkten Kunststoffen existieren unter den Harzen eine Reihe von geeigneten Produkten, zum Großteil sind es härtbare, vernetzbare Harze. Sie können in zwei Gruppen aufgeteilt werden, einmal solche, die auf Grund von Polymerisations- und Polyadditionsreaktionen vernetzen und zum anderen solche, die durch eine Kondensationsreaktion aushärten. Zur ersten Gruppe werden Polyester-, Epoxy- und Allylharze, zur zweiten Phenol- und Melaminharze gezählt.

Die Verwendbarkeit für eine Verarbeitung mit Glasfasern hängt in erster Linie von den Ansprüchen ab, die an das fertige Formteil gestellt werden. Daneben spielen auch die verarbeitungstechnischen Eigenschaften für die Wahl der Kunststoffe eine Rolle. *K. G. Gelhaar* (Berlin-Dahlem)

Stenmark, G. A.* (Shell Development Co., Emeryville, Cal., USA). **Bestimmung des α-Glykol-Gehaltes von Epoxyd-Harzen. (Anal. Chem. **30**, 381–383, 1958.)

Da wegen der Unlöslichkeit der Epoxyd-Harze in Wasser die übliche wäßrige Perjodat-Methode zur Bestimmung von α-Glykolen nicht anwendbar ist, wurde eine Modifizierung des Verfahrens mit Chloroform als Lösungsmittel und einer alkoholischen Lösung eines quartären Ammoniumperjodats als Reagens durchgeführt. Diese Methode liefert genaue Ergebnisse bei reinen Glykolen und ist noch für kleine Prozentgehalte an Glykolgruppen in Epoxyd-Harzen empfindlich. Eine Störung des Nachweises durch andere funktionelle Gruppen, auch Epoxyd- und Phenolgruppen, konnte nicht festgestellt werden. *A. Krekel* (Frankfurt a. M.)

b) Elastomere

Allen, P. W.* u. *G. P. McSweeney* (Brit. Rubber Prod. Res. Ass., 48/56 Tewin Road, Welwyn Garden City, Herts, Großbritannien). **Der Reaktionsverlauf in Polymerisationssystemen, die Kautschuk oder Homologe des Kautschuks enthalten. Teil 4. Acrylnitril. (Trans. Faraday Soc. **54**, 715–716, 1958.)

Die bereits in früheren Arbeiten durchgeführten Bestimmungen von Polymerisationsgeschwindigkeiten und Molekulargewichten bei der Polymerisation von Styrol, Methacrylsäureester oder Vinylazetat in Gegenwart von Dihydromyrcen wurden durch entsprechende Untersuchungen bei der Homogenpolymerisation des Acrylnitrils in Dimethylformamid ergänzt. Die Molekulargewichte wurden dabei aus den Viskositäten in Dimethylformamid unter Benutzung der Gleichung von *Onyon* berechnet und in einigen Fällen durch Messungen der osmotischen Drucke überprüft. Die gemessenen Werte gehorchen einer bereits früher aufgestellten Gleichung für die Polymerisationsgeschwindigkeit, nach der das Dihydromyrcen als Kettenüberträger wirksam ist.

Das deutet darauf hin, daß dieser Gleichung eine generelle Bedeutung bei Polymerisationen zukommt. *M. Cherubim* (Hannover)

Barrer, R. M.* u. *W. M. Meier* (Phys. Chem. Labs., Chem. Dept., Imperial Coll., London, S.W. 7, Großbritannien). **Strukturelle und „Ionensieb"-Eigenschaften eines synthetischen kristallinen Austauschers. Trans. Far. Soc. **54**, 1074–1085, 1958).

Verschiedene strukturelle und Ionenaustauscher-Eigenschaften eines synthetischen, kristallinen Ionenaustauschers (Linde Molecular Sieve A) werden beschrieben. Der künstliche Zeolith hat die Zusammensetzung $Na_{12}(12\ AlO_2 \cdot 12\ SiO_2)\ NaAlO_2 \cdot 29\ H_2O$, er besteht strukturell aus großen α-Zellen, kleineren β-Zellen vom Sodalit-Typ und sehr kleinen kubischen Zellen, die aus AlO_4- und SiO_4-Tetraedern bestehen. Die β-Zellen enthalten das $NaAlO_2$ der obigen Formel.

Es wurden Austauschreaktionen mit Li^+, K^+, Tl^+, NH_4^+, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Ni^{2+} und Co^{2+} durchgeführt. Gegen NH_4-, Ba-, Zn-, Ni- und Co-Salze zeigte sich der Austauscher instabil. Von einigen primären, tertiären und quartären Ammoniumionen ließen sich die letzteren überhaupt nicht, die übrigen nur in relativ kleiner Menge austauschen. Ionensieb-Eigenschaften und räumliche Hinderungserscheinungen konnten bei organischen und anorganischen Ionenarten beobachtet werden.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Clayton, J. A., D. G. Marshall* u. *D. L. Walker* (Birmingham, Großbritannien). **Spannungsrelaxation von rußgefüllten Elastomeren. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 62–WT 66, 1958.)

Es wurden die Leitfähigkeitsänderungen während der Spannungsrelaxation, die Abhängigkeit des Relaxationsverhaltens und der Kriechgeschwindigkeit von der Vorspannung, sowie die Beeinflussung der Relaxation durch Ultraschall untersucht. Dabei wurde bei niedrigen Temperaturen gearbeitet, das heißt in Temperaturbereichen, in denen die Spannungsrelaxation ein visko-elastischer Vorgang sein soll. Die Versuche zeigten, daß der spezifische Widerstand von rußgefüllten Vulkanisaten während des Relaxationsvorganges abnimmt bis ein nahezu konstanter Zustand erreicht wird, eine Erscheinung, die man auf eine Annäherung der Rußteilchen während des Relaxationsvorganges zurückführen kann. Mit zunehmender Dehnung steigt der spezifische Widerstand an. Bei Veränderung der Vorspannung wird das Kriechverhalten stark beeinflußt, während sich die Relaxationsgeschwindigkeit – das heißt die Neigung der Geraden, die man bei Auftragung der Spannung über dem Logarithmus der Zeit erhält – nicht wesentlich ändert. Ultraschallschwingungen scheinen, wie am Neopren festgestellt wurde, die Relaxationsgeschwindigkeit nur indirekt zu beeinflussen, indem sie die Temperatur der Prüfkörper erhöhen, ein Ergebnis, das technologisch vielleicht enttäuschend, theoretisch aber wohl nicht überraschend ist.

M. Cherubim (Hannover)

Esser, H.* (Farbenfabriken Bayer A.G., Leverkusen). **Untersuchungen über die Vulkanisation von Naturkautschuk mit Bisazoverbindungen und die Alterungseigenschaften solcher Vulkanisate. (Kautschuk u. Gummi **11**, WT 57–WT 62, 1958.)

Die Wirkung von Bisazoverbindungen auf den Verlauf der Vulkanisation von Naturkautschuk wurde an Hand von Modulmessungen diskutiert, und das Alterungsverhalten der so hergestellten Vulkanisate wurde geprüft. Als Bisazoverbindung fand dabei vor allem das Hexamethylen-1,6- bis (Phenyl-azomonocarbonsäureamid) (BAA) Verwendung, da es – im Gegensatz zu den rein aliphatischen Bisazoverbindungen – beim Einmischen auf der Walze noch keine störende Vulkanisation bewirkt. Neben der Bisazoverbindung wurden den zu vulkanisierenden Mischungen auch wechselnde Schwefel- und Beschleunigermengen (Vulkacit Thiuram, Vulkacit Thiuram MS o. a.), Zinkweiß, Stearinsäure, Ruß oder helle Verstärkerfüllstoffe und gegebenenfalls auch noch Alterungsschutzmittel u. a. zugesetzt. Die Versuche ergaben, daß das BAA nur bei gleichzeitiger Anwesenheit von Schwefel und Beschleuniger wirksam ist, daß es aber bei Erfüllung dieser Voraussetzung – wie aus den Modulkurven entnommen wurde – sowohl als zusätzliches Vulkanisationsmittel, wie auch als zusätzlicher Beschleuniger zu wirken scheint. Bei der dem BAA entsprechenden Bishydrazoverbindung war demgegenüber lediglich ein Beschleunigereffekt zu verzeichnen. Die Alterungsbeständigkeit der BAA-haltigen Vulkanisate wurde nach verschiedenen Methoden geprüft. Bei Anwendung des Sauerstoffabsorptions-, des Kriech- und des Relaxationstestes sowie der Heißluftalterung zeigten die Vulkanisate, bei denen der Schwefel teilweise durch BAA ersetzt worden war, ein vorzügliches Alterungsverhalten. Bei der Alterung in der Sauerstoffbombe konnten dagegen nur mäßige Ergebnisse erzielt werden.

M. Cherubim (Hannover)

Kluckow, P.* u. *E. Seeberger* (Kautschuklabor der chemischen Fabrik Hoesch K.G., Düren/Rhld.). **Einfluß hochaktiver Kieselsäure auf das Vulkanisationsplateau und die Wärmealterung von Naturkautschukvulkanisaten. (Gummi und Asbest **11**, 7–10, 1958.)

Eine hochdisperse Kieselsäure übt in einer Naturkautschukmischung eine sehr gute Schutzwirkung gegen Wärmealterung aus und vermag ferner ein gutes Vulkanisationsplateau zu sichern. Ruße erreichen die hier erreichten mechanischen Werte in Mischungen mit höheren *S*-Gehalten nach der Wärmealterung nicht oder kaum und fallen bei Einsatz inaktiver oder halbaktiver Füllstoffe noch stärker ab. Ferner wird der durch zwei bekannte Beschleunigungssysteme erzielte Wirkungsunterschied gezeigt. Die spezifische Wirkung hochaktiver Kieselsäuren, wie ein hoher Einreißwiderstand und große Vulkanisathärten, kann als Kennzeichen einer entsprechend großen Strukturverfestigung bzw. großer Bindungskräfte in einer besonders ausgeprägten Chemosorption oder gegenseitigen Verankerung der Kautschuk-Kieselsäureteilchen erblickt werden. Hierin sind vermutlich auch die Ursachen des besonders guten Widerstandes bei der Wärmealterung zu erblicken.

F. Peters (Hagen/W)

Kress, K. E.* (The Firestone Tire & Rubber Co., Akron, O., USA). **Bestimmung von Polyisobutylen in Gummiprodukten. (Anal. Chem. **30**, 287–290, 1958.)

Eine Methode zur quantitativen Bestimmung von Polyisobutylen in synthetischen und Natur-Reifengummis wird beschrieben. Das Material wird mit Azeton extrahiert, die Lösung zur Zerstörung der natürlichen und Styrolbutadien-Polymeren mit konzentrierter Salpetersäure behandelt und filtriert. In Anwesenheit eines Peroxyd-Katalysators wird das säureunlösliche Polyisobutylen durch Auflösung in einem Chloroform-Petroläther-Gemisch vom Füllmaterial getrennt und anschließend durch Ausfällung mit Alkohol gereinigt.

Besondere Anwendung findet die Methode zur Ermittlung geringer Polyisobutylen-Konzentrationen (bis 0,1%), wie sie bei Gummiverunreinigungen vorliegen.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

*Railsback, H. E. u. J. Willums. **Neue Entwicklungen auf dem Gebiet des synthetischen Kautschuks. Verschnitte mit Polyäthylen.** (Gummi und Asbest **11**, 20–22, 1958.)

Es wurden Verschnitt-Mischungen von Kautschuk und Polyäthylen MARLEX 50 beschrieben, welche für verschiedene Anwendungsgebiete einschließlich Reifenmischungen aussichtsreich sind.

F. Peters (Hagen/W)

*Bevilacqua. E. M. (US Rubber General Laboratories, Passaic, N. J., USA). **Pfropfung bei Naturkautschuk.** (J. Polymer Sci. **24**, 292–296, 1957.)

Es wird die Möglichkeit einer Pfropfung von Kautschuk mit Styrol beschrieben. Die Versuche sprechen dafür, daß das entstandene „Copolymerisat" über einen großen Bereich heterogen ist. Viele Eigenschaften des Reaktionsproduktes sind die gleichen wie bei einer Mischung von Kautschuk und Styrol, so z. B. verlieren Filme des Polymeren bei einem gewissen Styrolgehalt ihre Durchsichtigkeit. Elektronenmikroskopische Aufnahmen, die unter den Bedingungen, wo kein freies Polystyrol gebildet wird, hergestellt worden sind, zeigen Konzentrationshäufungen von Styrol an Kautschukpartikeln. Versuche ergeben, daß die Addition von Schwefel (Vulkanisation) an die Kautschukradikale durch das Vorhandensein der Styrolmoleküle zurückgedrängt wird.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Gabris, T. (E. I. du Pont de Nemours u. Co., Inc., Wilmington, Del., USA). **Neopren-Latex-Klebstoffe.** (Adhäsion **2**, 97–103, 1958.)

Es existieren verschiedene Neopren-Latex-Typen, von denen einige in Verbindung mit der Darstellung von Klebstoffen beschrieben werden. Als Mischungsbestandteile bei der Herstellung von Neopren-Latex-Klebstoffen werden Säureakzeptoren, Harz, Alterungsschutzmittel und Verdicker verwendet. In einigen Tabellen werden die Eigenschaften, wie Stabilität, Klebrigkeit, Filmfestigkeit und Viskosität einiger Klebstoffe aus Neopren-Latex angegeben. Einige Faktoren, die einen Einfluß auf die Stabilität der Klebstoffe haben, werden beschrieben. Die Neopren-Latex-Klebstoffe, die bei Temperaturen von 8 bis 30 Grad Celsius gelagert werden, finden in der Schuh-, Holz- und Dichtmassenindustrie eine vielseitige Verwendung.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

*Lundstedt, O. W., und E. M. Beviacqua, (U.S. General Rubber Laboratories, Passaic, N. J., USA). **Polystyrol-Kautschuk-Mischungen.** (J. Polymer Sci. **24**, 297, 1957.)

Es werden Schlagfestigkeitsversuche von Polystyrol-Kautschuk-Pfropfungen und Polystyrol-Kautschuk-Mischungen ausgeführt mit dem Ergebnis, daß die Pfropfung einen erheblichen Einfluß auf die Schlagfestigkeit der Polystyrol-Kautschuk-Mischungen ausübt. Dieser Effekt soll eine der wenigen Eigenschaften sein, mit deren Hilfe man Mischungen von Pfropfungen unterscheiden kann. Der Torsionsmodul wird durch die Propfungen nicht beeinflußt.

H. Diener (Frankfurt a. M.)

*Szurrat, J. (Battelle-Inst. e.V., Frankfurt a. M.) **Fluorelastomere als Konstruktionsmaterial in Chemie und Technik.** (Bitumen, Teere, Asphalte, Peche **9**, 187–190, 1958.)

Übersichtsreferat über Wesen, Entwicklung und Bedeutung der Fluorelastomere und Vergleich ihrer Eigenschaften mit denen der Kautschukelastomere. Im einzelnen werden besprochen: fluorierter Silikonkautschuk LS 53, Fluor Rubber 1 F 4, Kel-F-Elastomer, Hexafluorpropylen-Vinylidenfluorid-Mischpolymerisate sowie fluorierte Polyester.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

*Wheelo'ck, Ch. E. (Res. Div., Phillips Petrol. Co., Bartlesville, Okla., USA). **Epoxydation von flüssigem Polybutádien. Aus Überzügen von epoxydiertem flüssigem Polybutadien können leicht Filme hergestellt werden, die sich durch sehr große Widerstandsfähigkeit gegen Chemikalien auszeichnen.** (Ind. Eng. Chem. **58**, 299–304, 1958.)

In der Arbeit wird zunächst die Epoxydation von flüssigem, durch Natrium polymerisiertem Butadien beschrieben. Sodann werden die Eigenschaften der dabei erhaltenen Epoxyde geschildert, und es wird mitgeteilt, in welcher Weise diese Eigenschaften von den Herstellungsbedingungen abhängig sind. Die Epoxydation wurde dabei durch Perbenzoesäureanhydrid, durch Peressigsäure oder durch Reaktion mit Wasserstoffperoxyd und Eisessig in Gegenwart eines Ionenaustauschers vorgenommen. Bei der Untersuchung der IR-Absorptionsspektren einiger Polymere (mit 6,53%, 7,18% und 7,45% epoxydischem Sauerstoff) sowie des Polybutadiens aus dem sie hergestellt wurden, zeigte sich, daß die – nicht endständigen – trans-Doppelbindungen während der Epoxydation besonders schnell angegriffen wurden. Außerdem ergab sich aus den IR-Spektren auch das Vorhandensein von Hydroxyl- und Acetylgruppen. Beim Studium des Reaktionsverlaufes wurde u. a. gefunden, daß die Epoxydation gegenüber der konkurrierenden Ringspaltungsreaktion um so mehr vorherrschte, je niedriger die Reaktionstemperatur, je kürzer die Reaktionszeit und je niedriger die Peressigsäurekonzentration war. Starke Säuren katalysierten bei der Epoxydation in situ die Bildung der Persäure aus Wasserstoffperoxyd und organischer Säure, förderten aber ungünstigerweise auch die Ringöffnung. Die Eigenschaften der durch die Epoxydation gewonnenen Überzüge, Folien, Filme usw. werden beschrieben.

M. Cherubim (Hannover)

8. Textilien und Faserstoffe

c) Textilveredlung

Symposium: Neue chemisch veredelte Zellulosefasern. (Beteiligte Institute bzw. Laboratorien: Southern Regional Research Laboratory, New Orleans, La.; U.S. Department of Agriculture, Southern Utilization Research and Development Division, New Orleans, La.; Stamford Laboratories, Research Division, American Cyanamid Co., Stamford, Conn.; Textile Research Institute, Princeton, N.J.) (Veröffentlicht in Ind. Eng. Chem. **50**, 73–106, 1958.)

Außer der Knitterfestausrüstung, insbesondere mittels Harnstoff-Formaldehyd, und außer der oberflächlichen Faser-Acetylierung wurden insbesondere folgende eigentlichen Substitutionen an der Zellulose behandelt: Cyanäthylierung; wobei die Verbesserung der Herstellungs- bzw. Reaktionsbedingungen und der Einfluß von Salzen bei der Reaktion besonders berücksichtigt wurden. Cyanäthylierte Zellulose weist eine verbesserte Hitzebeständigkeit und verbesserte Verrottungsbeständigkeit sowie eine etwas größere Festigkeit auf.

Besonders studiert wurden der Ersatz der Hydroxylgruppen durch
a) Methansulfosäurechlorid und
b) Toluolsulfosäurechlorid,
wobei man sich auch teilweise in Pyridin acetylierter bzw. mit Methansulfosäurechlorid behandelter Produkte bediente. Das mit Methansulfosäurechlorid erhaltene Produkt spielt auch für die Erzielung eines flammsicheren Textilmaterials eine Rolle. Zum gleichen Zweck wird Tosylierung angewendet (in diesem Fall kann eine Ersetzung der OSO_2CH_3-Gruppe durch Jod und Brom erfolgen, welche zu flammbeständigen Produkten führt), ferner wird der Einfluß der Phosphorylierung auf das Flammsichermachen behandelt.

Besonders untersucht wurde das Verhalten teilweise verätherter Zellulose bei einer Behandlung mit Chromsäure. Es entstehen dabei alkalilösliche Produkte. Hat man bei der Verätherung quellungsfördernde Mittel benutzt, so genügt, um alkalilösliche Produkte zu erhalten, eine weniger intensive Oxydation.

Eingehend studiert wurden Umwandlungen, die an der Zellulose eintreten, wenn durch Einwirkung von Monoäthanolamin der kristalline Anteil verringert wird. Die Bruchdehnung kann sich dabei verdoppeln, die Kristallitgröße wird kleiner. Insbesondere wird untersucht, wie sich ein Ersatz organischer Lösungsmittel (für die Extraktion des Monoäthanolamins) durch Hexan auswirkt. Entfernt man dieses durch Verdampfen langsam, so erhält man Zellulose III, entfernt man es schnell, so erhält man Zellulose I. Genau vermessen wurde die Acetylierungswärme der Zellulose, wobei die Messung unter möglichster Verhütung der Entkristallinisierung und unter strengem Wasserausschluß erfolgte. Gefunden wurden 17,2 kcal/Mol für die erste Hydroxylgruppe, während der bisher in der Literatur angegebene Wert 18,3 kcal/Mol beträgt.

Die Kettenlängenverkürzung in der Zellulose durch die Einwirkung von Essigsäure-Wasser-Schwefelsäure-Gemischen ist Gegenstand einer weiteren Arbeit. Es zeigt sich dabei, daß die Ionisation von H_2SO_4 in Eisessig gering ist. Ein Zusatz von Wasser kann u. U. unter Hydratbildung der Schwefelsäure die Zellulose vor dem Abbau schützen. Vorausgesetzt ist dabei, daß die Zellulose einheitlich reaktionsfähig gemacht ist (durch Aufsaugen von Wasser und Verdrängen des Eisessigs); andernfalls tritt eine umgekehrte Wirkung ein.

A. Sippel (Freiburg i. Br.)

9. Pharmazie

Bolliger, R.* u. *K. Münzel* (Pharmaz. Forschungsabtl. der *F. Hoffmann-La Roche & Co.* AG., Basel, Schweiz). **Die Beeinflussung der Viskosität von Alginatschleimen durch verschiedene physikalisch-chemische Faktoren. (Pharmac. Acta Helv. **33** 225–248, 1958.)

Zur Aufklärung der Art der Beeinflussung der Viskosität von Alginatschleimen wurden die Auswirkungen der folgenden Größen untersucht: Polymerisationsgrad des vorliegenden Alginats; Konzentration des Alginats; p_H-Wert der Lösung; Anwesenheit und Konzentration von hydrophilen Flüssigkeiten (Alkohole, wie Äthanol und Glycerin), mit welchen die Alginate langsam oder überhaupt nicht quellen und in denen sie sich wenig oder gar nicht lösen; Anwesenheit und Konzentration von Elektrolyten; Art und Zeitpunkt der Zugabe von Nichtlösungsmitteln und Elektrolyten.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Naumann, G.* (Anorg.-wissenschaftl. Lab. der VEB-Farbenfabrik Wolfen). **Ionenaustauscher und ihre Anwendung in der Pharmazie und Medizin. 3. Mitt.: Spezielle Anwendungen in der Medizin. (Pharmazie **13**, 289–294, 1958.)

Übersichtsarbeit über den Einsatz von Ionenaustauschern in der Medizin. Sie finden dort Verwendung als experimentelles Hilfsmittel für spezielle analytische und präparative Verfahren sowie als Therapeutikum, vor allem zur Regulierung des Kationengleichgewichtes in den Körperflüssigkeiten, versuchsweise auch als Diagnostikum zur Untersuchung des Magensaftes.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

11. Agrikulturchemie und Schädlingsbekämpfung

Respondek, V.* (Inst. für Bodenkunde u. Bodenerhaltung der Justus-Liebig-Hochschule, Gießen). **Die Wasserverdichtung an Bodenkolloiden und deren Veränderung durch hydrophile und hydrophobe Kulturen. (Z. Pflanzenernähr., Düng., Bodenkunde **81**, 242–256, 1958.)

Es wurde geprüft, inwieweit die Verdichtung des von Bodenkolloiden sorbierten Wassers zur Kennzeichnung ihrer Grenzflächen verwertet werden kann. Dabei gelangten 5 verschiedene Bodenkolloide unterschiedlicher Zusammensetzung zur Untersuchung. Man fand, daß allgemein die Dichte des sorbierten Wassers mit zunehmender Feuchtigkeit abnimmt; die Beziehungen sind für jedes Bodenkolloid anders. Die Dichte des sorbierten Wassers ist von der mineralogischen Zusammensetzung der Kolloide abhängig. Huminsäure (hydrophil) erhöht die Verdichtung des sorbierten Wassers, während diese durch Eisenhydroxyd (hydrophob) vermindert wird. Für die Gehalte der natürlichen Kolloide an organischer Substanz und freiem Eisenhydroxyd ergeben sich entsprechende Beziehungen. Der Wirkungsfaktor von Huminsäure und Eisenhydroxyd ändert sich mit der Art des Bodenkolloids und seiner Feuchtigkeit.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

12. Gerberei

Pasynskij, A. G. und *A. M. Tongur* (Institut für Biochemie der Akad. d. Wissensch. der UdSSR „*A. N. Bach*", Moskau). **Periodische Deformierung von Kollagen in Lösungen von Elektrolyten und Gerbstoffen.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 483/9, 1957.)

Bei periodischer Deformation mit Frequenzen von 1 bis 1000 min^{-1} verhält sich Leder wie ein elastisches Proteingel.

In H_2O und in einigen anderen Medien (2 M-Lösungen von KSCN, NaSCN, LiCl, KCl, 5 M-Harnstofflösung, 25%ige $(NH_4)_2SO_4$-Lösung) bei Temperaturen unterhalb des Schrumpfpunktes und ebenso in den meisten Stadien des technologischen Gerbungsprozesses werden am Leder kleine Relaxationsperioden festgestellt. Große Relaxationsperioden finden sich nur am chromgegerbten Leder (vor der vegetativen Gerbung). Der Effekt kann dazu ausgenutzt werden, das Eindringen des Tannin-Gerbmittels in das Kollagen zu erleichtern. Dies kann so geschehen, daß man das chromgegerbte Leder während der vegetabilischen Gerbung einer periodischen Kompression aussetzt, deren Frequenz den Perioden der Relaxation entspricht. Der Gerbeprozeß wird dadurch wesentlich beschleunigt. *K.-C. Buschbeck* (Frankfurt a. M.)

13. Wasser und Abwasser

Scholz, H. G.* (Rüsselsheim). **Das Abwasser in Hautleim- und Gelatinefabriken. (Adhäsion **2**, 103–107, 1958.)

Die in den Betrieben der Hautleim- und Gelatineindustrie vorhandene mechanische Klärung der Abwässer ist allseitig als ungenügend erkannt, da die großen Eiweißmengen und die Alkalität der Abgänge ernste Belastungen für die Vorfluter darstellen. Es wurden in den letzten Jahren Neutralisations- und biologische Abbauversuche dieser Abwässer unternommen, die aber technisch unzulänglich und außerdem mit einem hohen finanziellen Aufwand verbunden sind. Es wurden Vorschläge gemacht, schon beim Produktionsverfahren auf die Abwasserprobleme Rücksicht zu nehmen. Eine technische durchführbare und wirtschaftlich tragbare Behandlung der alkalischen Abgänge wird mitgeteilt, und für die Sedimentation der Hautfasern wird eine geeignete Anlage empfohlen, aus welcher der noch verwendbare Eiweißschlamm wieder in die Produktion zurückgeführt werden kann. *T. Zengerle* (Frankfurt a. M.)

14. Keramik, Ton, Zement, Glas, anorganische Farbstoffe

Vogel, W. u. *K. Gerth* (Jena). **Über Modellsilikatgläser und ihre Konstitution. Die Glassysteme LiF–BeF_2, NaF–BeF_2, KF–BeF_2, RbF–BeF_2.** (Glastechn. Ber. **31**, 15–28, 1958.)

Aus Messungen der Lichtbrechung, der Dichte, des Molvolumens, der Molrefraktion und des optischen Raumerfüllungsgrades von binären Alkali-Berylliumfluoridgläsern, deren Herstellung und Eigenschaften beschrieben werden, ergibt sich eine weitgehende Analogie zu den entsprechenden Alkalisilikatsystemen. Die Ergebnisse stellen eine Bestätigung der Auffassungen über den Glasaufbau von *G. Hartleif* (Z. anorg. allg. Chem. **238**, 353, 1938) und *A. Dietzel* (Glastechn. Ber. **22**, 212 1948/49) dar, nach denen in Alkalisilikatgläsern eine Schwarmbildung und Trennung in alkalireiche und alkaliarme bzw. -freie Bezirke erfolgt. Sie sind also nicht vereinbar mit der *Zachariasen-Warren*schen Hypothese, daß die Gläser vollkommen homogen aufgebaut sind. Entsprechend diesen inneren Inhomogenitäten wird durch elektronenoptische Untersuchungen eine Neigung zur Entmischung auch solcher Modellgläser festgestellt, die an sich keinerlei Tyndalleffekt zeigen. Entsprechend der Abschwächung der Bindungskräfte in den Modellgläsern sind ihre Entmischungsbezirke größer als in den Silikatgläsern. Die Entmischungserscheinungen werden durch sehr schöne elektronenmikroskopische Aufnahmen dargestellt. – Die Arbeit bringt eingangs einen Bericht über die Giftwirkung von Be-Verbindungen, vor allem der Berylliose, deren akute Form bereits durch Spuren von $1 \cdot 10^{-3}$ bis $2{,}5 \cdot 10^{-7}$ g Be/m³ Atemluft auftritt, deren chronische Form jedoch manchmal erst 4–6 Jahre nach der Be-Aufnahme durch den Körper zum Ausbruch kommt und in 30% der Fälle zum Tode führt.

E. Gruner (Mettlach/Saar).

Jirů, P.* u. *J. Brüll* (Forschungsinst. für anorg. Chem., Usti n. L., Tschechoslowakei). **Die Bestimmung der Oberflächengröße und Struktur von Kieselguren durch Messung der physikalischen Stickstoffadsorption und der wirklichen und scheinbaren Dichten. (Chem. listy **51**, 2189, 1957; Collec. Czechosl. Chem. Comm. **23**, 1029–1036, 1958.)

An Kieselguren aus tschechoslowakischen Fundstätten wurden Oberflächengröße und Oberflächenstruktur bestimmt und zu diesem Zwecke eine einfache Apparatur und Methodik zur Bestimmung der scheinbaren und wirklichen Dichten von Kieselguren entwickelt. Die Angaben über die Oberflächeneigenschaften der untersuchten Präparate wurden durch chemische und Röntgenanalyse ergänzt, außerdem die für die Kieselgure als Katalysatorträger charakteristischen Meßwerte mit den Literaturangaben über ausländische Kieselgure verglichen. Die Anwendbarkeit der untersuchten Kieselgure in Katalysatoren auf der Grundlage der Ergebnisse des Studiums der Oberflächenstruktur wird diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Schwiete, H. E.* u. *G. Ziegler* (Aachen). **Grundlagen und Anwendungsbereiche der dynamischen Differenzkalorimetrie. (Ber. dtsch. ker. Ges. **35**, 193–204, 1958.)

Die dynamische Differenzkalorimetrie (DDK) erlaubt im Vergleich zur Differentialthermoanalyse (DTA) eine quantitative Auswertung der thermischen Effekte. Die DDK arbeitet nach dem bereits seit *Le Chatelier* bekannten Differenzverfahren. Die Temperaturmessung wird nicht in den Probezentren, sondern an metallischen Hilfskörpern vorgenommen. Mit Hilfe thermodynamischer Überlegungen wurden Beziehungen abgeleitet, die eine Eichung der Apparatur erlaubten. Im Laufe der Untersuchungen wurden mittels eines DDK-Systems die Schmelz- und die Umwandlungswärme des Lithiumsulfates zu 3,35 bzw. 7 [kcal/Mol] bestimmt und mit den Daten aus der Literatur verglichen. Abschließend wird die Anwendung der DDK in der silikattechnischen Praxis sowie in der Forschung ausführlich diskutiert.

T. Zengerle (Frankfurt a. M.)

Deeg, E. (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Zusammenhang zwischen Feinbau und mechanisch-akustischen Eigenschaften einfacher Gläser. I.** (Glastechn. Ber. **31**, 1–9, 1958.)

Die Arbeit behandelt Problemstellung und einführende Bemerkungen zum Thema, unter Berücksichtigung der mechanischen und thermischen Nachwirkungen (s. hierzu auch das Referat über die Arbeit von *H. Rötger*), und gibt eine umfangreiche Literaturübersicht, doch wird das Schrifttumsverzeichnis erst in Teil IV dieser Arbeitsreihe mitgeteilt. Die Literaturbesprechungen beziehen sich auf akustische Untersuchungen, Messung des Elastizitätsmoduls und auf Nachwirkungserscheinungen. Schließlich werden Deutungsversuche an Hand der Konstitutionstheorien der Gläser gemacht. *E. Gruner* (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und *H. Saalfeld* (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Gefügeuntersuchungen an porösen Stoffen.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 363–366, 1957.)

Mittels zweier Methoden, einer dynamischen und einer statischen, die beide auf der Leitfähigkeitsmessung elektrolytgetränkter, würfelförmiger Proben beruhen, wird die Anisotropie poröser Stoffe (Ziegel- und Chamottesteine) bestimmt. Sie verhalten sich nach verschiedenen Richtungen hin, selbst in Richtung und Gegenrichtung, nicht gleichwertig, was in der Geometrie ihres Kapillarsystems begründet sein dürfte. Bestimmungen des

Porenraumes haben dieser Tatsache besonders Rechnung zu tragen, um keinen falschen Folgerungen zu unterliegen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Dietzel, A. und *B. Dhekne* (Max-Planck-Institut für Silikatforschung, Würzburg). **Über die Rehydratation von Metakaolin.** (Ber. Deutsche Keram. Ges. **34**, 366–377, 1957.)

Bei 600° hergestellter Metakaolin hat nach der hydrothermalen Rehydratation andere Eigenschaften als der Original-Kaolinit. Selbst unter günstigen Bedingungen erreicht die Menge des aufgenommenen Wassers nicht ganz den ursprünglichen Wert. Obgleich verhältnismäßig große, dünne Kaolinitblättchen auftreten, nimmt der Anteil der feinen Teilchen bei der Rehydratation zu, doch reicht dies nicht aus, um die starke Zunahme der spezifischen Oberfläche, des Basenaustauschvermögens, der Bildsamkeit, der Trockenbiegefestigkeit und der Trockenschwindung zu erklären. Röntgenographisch erweist sich der rehydratisierte Metakaolin als fireclay-ähnliches Produkt. Es wird gefolgert, daß bei der Rehydratation keine grundsätzlich neue Anordnung bezüglich der Lage der OH-Gruppen geschaffen wird, sondern daß sich lediglich das Mengenverhältnis der verschiedenartig gebundenen OH-Gruppen im Innern und an der Oberfläche verändert hat, und zwar offensichtlich in Richtung auf die an der Außenseite des Schichtgitters befindlichen OH-Ionen.

E. Gruner (Mettlach/Saar)

Esterka, F.* (Ustav pro naftový vyzkum, Brno, Tschechoslowakei). **Thixotropie von Bentonitsuspensionen, ihre Messung und Beeinflussung. (Silikáty **2**, 24–33, 1958.)

Im theoretischen Teil der Arbeit werden die thixotropen Eigenschaften von Bentonitsuspensionen sowie die Theorie der Stabilisierung von Tonsolen behandelt. Experimentell wurden die charakteristischen Eigenschaften von Stabilisatoren und Tonsuspensionen untersucht, ferner die Beeinflussung der Thixotropie von Suspensionen aus Bentoniten bestimmter Herkunft durch organische Stabilisatoren aus der Gruppe der Humate, Ligninsulfonate und der Alkalisulfitlignine.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Michaels, A. S.* (Soil Stabilization Lab., Massachussets Inst. of Technol., Cambridge, Mass., USA). **Dispergierung von Kaolinit durch Alkali-Polyphosphate. (Ind. engg. Chem. **50**, 951–958, 1958.)

Unter der großen Anzahl der Dispergierungsmittel für Tone und Minerale haben die Alkali-Polyphosphate den größten Anwendungsbereich. Untersuchungen über Hydrolyse und Adsorption der Polyphosphate werden angestellt, die Ursachen für die Dispergierung im wesentlichen auf elektrische Ladungserscheinungen bei Wechselwirkungen zwischen der „Gibbsit-Schicht" des Kaolinits und den Polyphosphat-Ionen zurückgeführt. Aus Oberflächenberechnungen abgeleitete Daten stimmen gut mit den experimentellen Ergebnissen und den daraus gezogenen Schlüssen über die spezifische Adsorption des Polyphosphates überein.

A. Krekel (Frankfurt a. M.)

Novotný, A.* u. *J. Kroupa* (Výtkumný ústav ochrany matériálu G. V. Akimova, Praha, pracovište Komárov u Hořovic, Tschechoslowakei). **Beitrag zur Untersuchung der Scherviskosität beim Sintern von Glas. 1. Grundlagen einer neuen Methode zur Viskositätsmessung um Bereiche zwischen 10^5 und 10^8 Poise. (Silikáty **2**, 50–54, 1958.)

Eine Methode zur Viskositätsbestimmung zwischen 10^5 und 10^8 Poise wurde ausgearbeitet. Ihr Prinzip beruht auf der Verfolgung der Größenänderungen beim Sintern von Glasmehl, aus dem eine Probe bestimmter Form und Größe bereitet wurde. Diese wurde hinsichtlich Prinzip und Anwendungsbereiche mit den gewöhnlich in der Hauptsache angewandten Methoden verglichen, sowie mit der von *Novotný* zur Bestimmung der Glasviskosität bis zu 10^5 Poise entwickelten. Die Gegenüberstellung zeigt, daß die Messung über die Glassinterung sich auch zur Ermittlung der Viskositäten in der sog. „schwierigen Zone" der Bestimmung anwenden läßt.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Pospíšil, Z.* (Výzkumný ústav elektrotechnické Kerámiky, Hradec Králové, Tschecholsowakei). (Silikaty **2, 40–49, 1948.)

Ausgehend vom *Hagen-Poiseuille*schen Gesetz wird die Genauigkeit der Kapillarviskosimeter diskutiert, wobei man als Hauptmangel dieser Art von Instrumenten die Unmöglichkeit zur Durchführung von Viskositätsmessungen bei konstanter Scherspannung in der untersuchten Flüssigkeit findet. Die Gültigkeit der Gleichung von *Hagen-Poiseuille* wurde an zwei verschiedenen Viskosimetertypen nachgeprüft, wobei sich ergab, daß das im Rahmen der vorliegenden Arbeit entwickelte Saugviskosimeter diese wesentlich besser zu erfüllen vermag als die in der keramischen Praxis gewöhnlich eingesetzten Entladungsviskosimeter. Die möglichen Ursachen dieses Unterschiedes werden diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

Voldán, J.* (Výzkumný ústav sklářský v Hradci Králove, Tschechoslowakei). **Einige Bemerkungen über Viskosität und Fließen einer Gesteinsschmelze. (Silikáty **2**, 55–64, 1958.)

Die Beziehung zwischen Viskosität, Kristallisation und technologischer Behandlung bei Gesteinsschmelzen wurden untersucht. Bei der Prüfung des von verschiedenen Autoren auf der Grundlage von Viskositätsmessungen aufgestellten rheologischen Diagrammes ergab sich, daß die Schmelze ein Dispersionssystem bildet und sich gleich einem plastischen *Bingham*-Körper verhält. Weiter werden das Fließen der Schmelze in der Gießform beim Herstellen keramischer Röhren und die Auswirkung der Viskosität auf die Stabilität der Produkte diskutiert. *E. Ühlein* (Frankfurt a. M.)

15. Metallforschung

Eisenkolb, F. u. *W. Schatt* (Dresden). **Über die Prüfung von warmfesten metallkeramischen Werkstoffen.** (Technik **12**, 824–829, 1957.)

Beschrieben wird die Untersuchung der Wichte, der Biegebruchfestigkeit, der Zerreißfestigkeit, der Härte, der Schlagbiegefestigkeit, des elektrischen Widerstandes und des Mikrogefüges von Sinterkörpern mit 10–90 Gewichtsprozent Chrom, Rest Aluminiumoxyd. Die besten Werte werden erzielt, wenn die Pulvergemische 150 Stunden gemahlen, die Preßlinge 2 Stunden in strömendem Wasserstoff bei 1300°C vorgesintert und 45 Minuten bei 1550–1650°C in einer Kohlenoxyd-Stickstoffatmosphäre hochgesintert werden. Beim Hochsintern

entsteht eine Netzstruktur, die, je nachdem welche Komponente vorherrscht, vom Aluminiumoxyd oder vom Chrom gebildet wird. Sie ist neben der Wirkung der Sinteratmosphäre für die Eigenschaften der Mischkörper ausschlaggebend.

F. Peters (Hagen/W.).

Machu, W. u. *M. G. Fouad* (Faculty of Engg. d. Cairo-University, Cairo, u. Chem. Deptm. d. Fac. of Engg., Alexandria-University, Ägypten). **Über das Verhalten von Messing in verdünnten Mineralsäuren und deren Gemischen in An- und Abwesenheit von Inhibitoren.** (Werkstoffe u. Korrosion 8, 139 bis 145, 1957.)

Die Gewichtsverluste von Messing Ms 60 in Mineralsäuren und deren Gemischen in Ab- bzw. Anwesenheit von Inhibitoren setzen sich nicht additiv aus den Gewichtsverlusten in den Einzelsäuren zusammen. Bei den Säuregemischen hängt der Angriff nicht nur von der Aktivität der H-Ionen, sondern auch vom Anion ab. Im HCl–H_3PO_4-Gemisch werden sogar bei gleicher Säurekonzentration niedrigere Gewichtsverluste als in den gleichstarken Einzelsäuren beobachtet. In manchen Säuren wirken Inhibitoren hemmend, in anderen sogar beschleunigend. Gemische von Inhibitoren können bessere oder schlechtere Wirkungen als jeder Inhibitor allein aufweisen. Aus der von Anionen abhängigen Beschleuniger- oder Hemmungswirkung der Inhibitoren bei gleich großer Wasserstoff-Aktivität wird geschlossen, daß die Inhibitorwirkung weniger vom Reaktionsmechanismus $H + H \rightarrow H_2$ als von den mehr oder weniger günstigen Bedingungen für eine Schutzschichtbildung abhängt.

F. Peters (Hagen/W.)

Buckeley, A. (Essen). **Über einige Laboratoriums- und Betriebserfahrungen mit der Filtration von Metallschmelzen.** (Z. Metallkde. 48, 241–244, 1957.)

Die Schmelzenreinigung durch Filtration kann kontinuierlich durchgeführt werden. Jede Oxydanreicherung ist ausgeschaltet. Es werden Beispiele für den Aluminiumguß gegeben. Auch im Laboratorium kann dieses Verfahren für bestimmte Untersuchungen verwendet werden.

F. Peters (Hagen/W.)

Reininger, H. (Bad Schandau/Elbe). **Flammspritzen nichtmetallischer Schutzschichten auf Metalloberflächen.** (Metalloberfläche 11, 393 1957.)

Im Anschluß an zwei vorhergehende Berichte (Metalloberfläche 6, 71, 1952; Metalloberfläche 9, 6, 1955) wird nachstehend die internationale Weiterentwicklung beschrieben. Nach einem zusammenfassenden Überblick über die Haftgrundvorbehandlung werden die Spritzgeräte, die spritzbaren Stoffe, die Herstellung der Spritzpulver, die Eigenschaften der Schutzschichten und die Anwendungsmöglichkeiten besprochen.

F. Peters (Hagen/W.)

Pollack, A. (Leverkusen). **Der chemische Oberflächenschutz von Leichtmetallen.** (Metall 11, 754, 1957.) (2 S.)

Die zum Oberflächenschutz von Aluminium und Aluminiumlegierungen bzw. Magnesium und Magnesiumlegierungen bekannten chemischen Verfahren werden in kurzer Zusammenfassung besprochen. *F. Peters* (Hagen/W.)

German, S. (Braunschweig). **Nachweis von Verunreinigungen und Korngrenzen durch thermisches Ätzen von Zink.** (Z. Metallkde. 48, 79, 1957.) (1 S.)

Beim thermischen Ätzen von Zink-Polykristallen bleiben in den Korngrenzen Verunreinigungen in Gestalt von Verbindungen des Ausgangsmaterials zurück. *F. Peters* (Hagen/W.)

Jungbluth, H. (Karlsruhe). **Studien über die Bewertung von Formsanden.** (Gießerei 44, 681, 1957.) (14 S.)

Es wird gezeigt, daß mit den in Europa und Amerika meist verwendeten Prüfeinrichtungen, die die Sandverdichtung durch Rammen vornehmen, über die Normprüfung hinaus interessante Einblicke in die Konstruktion eines Formsandes gewonnen werden können, wenn man mehrere Rammenergien und mehrere Feuchtigkeitsgehalte bei der Untersuchung verwendet. Man ist dadurch in der Lage, wenn man die Darstellung nach *W. Reitmeister* durch die „Auflockerungskurven" für richtig hält, genau die gleichen Kurven mit Rammgeräten und genormten Prüfkörpern von 50 mm Höhe und 50 mm Durchmesser zu erhalten. Besser ist jedoch die Darstellung in dem von *W. Götz* entwickelten Sanddreieck. Anwendungsbeispiele für beide Arten von Schaubildern werden an mehreren Sanden vorgeführt.

F. Peters (Hagen/W.)

Isken, H. (Neuß/Rhein). **Zur Physik, Verarbeitung und Prüfung pulvermetallurgisch erzeugter Sinterteile.** (Industrie-Anzeiger 79, 1003–1004, 1957.)

Kurze Referate der Ende Juni 1957 auf der Pulvermetallurgischen Tagung in Aachen gehaltenen Vorträge. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hoffmann, Th. (Köln-Stammheim). **Flammengespritzte Überzüge aus Metall als Korrosionsschutz.** (Techn. Mitteilungen 50, 278–281, 1957.)

Flammengespritzte Metallüberzüge haben sich seit langem bewährt, hauptsächlich zum Rostschutz von Stahlkonstruktionen in Land-, See- und Industrieatmosphäre, überwiegend als Untergrund unter Anstrich, in Sonderfällen auch für sich allein. Diese Überzüge zeichnen sich durch größere Haltbarkeit und eine seltenere und einfachere Unterhaltung aus. *F. Peters* (Hagen/W.)

Becker, W. (Essen). **Innen- und Außenschutz von Rohrleitungen und Behältern durch Kaltspritzüberzüge.** (Techn. Mitteilungen 50, 309–310, 1957.)

Durch Einspritzen von pulverförmigen Füllstoffen in Binder der verschiedensten Wertigkeit bis zur Sättigung werden diese so entspannt, daß ihnen praktisch ihre Plastizität, Haftfestigkeit und Porendichte erhalten bleibt. Es lassen sich verschleißfeste, chemisch beständige, isolierende und gleitfähige Korrosionsschutzüberzüge herstellen, die sich durch fast unbegrenzte Anwendungsmöglichkeit, große Haltbarkeit und Wirtschaftlichkeit auszeichnen. *F. Peters* (Hagen/W.)

Feitknecht, W. u. *E. Freudiger* (Inst. f. anorgan., analyt. u. physikal. Chem. d. Universität Bern und Labor der Schweizerischen Metallwerke Selve & Co., Thun). **Elektronenmikroskopische Untersuchung der Strukturänderung beim Ziehen und Rekristallisieren von Kupferdrähten.** (Z. Metallkde. 48, 384–389, 1957.)

Es werden die Ergebnisse einer elektronenmikroskopischen Untersuchung der durch Ätzen entwickelten Substruktur verschiedener Sorten von Elektrolytkupfer mit wenig Silber bzw. Cadmium und ihre Veränderung beim Ziehen und nachfolgender Rekristallisation bei 100–225°C mitgeteilt. Die verschiedenen Sorten zeigen deutliche Unterschiede in der Feinheit und Regelmäßigkeit der Struktur, die in der Hauptsache von den Verunreinigungen abhängen. Bis zu einem Abzug der Proben von mindestens 56% ergeben sich bei Längsschliffen verhältnismäßig kleine Veränderungen der Substruktur, während auf Querschliffen schon eine deutliche Orientierung nach [111] festzustellen ist. Bei Abzügen von 85% und mehr ist auch im Längsschliff die Kristallorientierung sehr deutlich. Die Substruktur erscheint verfeinert. Nach Anlassen bei 100° treten schon bei einer Verminderung der Streckgrenze um nur 2% z. T. nach [110] orientierte Rekristallisationskeime auf. Die ersten bei 225° beobachteten Keime sind größer und unregelmäßiger als bei 100°. Die verschiedenen Formen der Oberflächenstruktur können gedeutet werden durch die Annahme, daß der Angriff durch das Ätzmittel von Anhäufungen von Versetzungen ausgeht und entlang Richtungen großer Lösungsgeschwindigkeit weiterschreitet.

F. Peters (Hagen/W.)

Segel, K. (Frankfurt) (Metall-Laboratorium d. Metallges. A.G.). **Über einige elektrische Eigenschaften von Spritzmetallüberzügen.** (Metalloberfläche **11**, 255–257, 1957.)

Nach einem Überblick über die bisher in der Literatur bekannt gewordenen experimentellen Ergebnisse der elektrischen Eigenschaften von Metallspritzschichten werden die Anwendungsmöglichkeiten solcher elektrisch leitender Spritzschichten angedeutet und die Einflußgrößen, wie Trägermaterial, Spritzabstand, Brenngaseinstellung, mechanische und thermische Nachbehandlung skizziert. Die spezifischen Widerstände der Spritzschichten aus Aluminium, Kupfer, Zink in einer Kupfer-Chrom-Legierung mit verschiedenen Schichtstärken und verschiedenen Spritzabständen werden mitgeteilt. *F. Peters* (Hagen/W.)

Gebhardt, E. u. *K. Köstlin* (Stuttgart). **Über die Eigenschaften metallischer Schmelzen. XIII. Die innere Reibung von Wismut.** (Z. Metallkde. **48**, 601–602, 1957.)

Die innere Reibung von Wismut wurde zwischen dem Schmelzpunkt und 600° untersucht. Innerhalb dieses Temperaturbereiches konnte ein besonderer Einfluß der röntgenographisch nachgewiesenen Flächengitternahordnung auf die Viskosität nicht ermittelt werden. *F. Peters* (Hagen/W.)

Reimer, L. (Physikal. Inst. der Universität Münster). **Elektronenmikroskopische Untersuchung zur Abscheidung von Kupfer aus zyankalischem Elektrolyten im Grenzgebiet dünner Schichten.** (Z. Metallkde. **48**, 390–393, 1957.)

Mit Hilfe elektrolytisch niedergeschlagener Nikkelschichten als Oberflächenabdrücke, die in elektronenmikroskopischer Hellfeldbeobachtung die Oberflächenrauhigkeit sehr gut wiedergeben und in Dunkelfeldbeobachtung Aussagen über die Kristallitgröße der Unterlagen gestatten, wird die Abscheidung von Kupferschichten verschiedener Dicke aus zyankalischem Elektrolyten auf grobkristalliner Unterlage und einem Kupfereinkristall näher untersucht. Es zeigt sich, daß die erste Kristallitlage noch teilweise orientiert auf der Unterlage aufwächst, bei größeren Schichtdicken aber bereits ein unorientierter Dispersionstyp vorliegt. Die Kristallitgröße beträgt etwa 1000 Å. Außerdem scheidet sich der Niederschlag im Grenzgebiet dünnster Schichten nicht homogen ab, sondern in Form isolierter Kristallhaufen, die erst bei dickeren Schichten zusammenwachsen.

F. Peters (Hagen/W.)

Hrbek, A. (Wittingau). **Beitrag zur Berechnung der Viskosität geschmolzener Metalle.** (Z. Metallkde. **48**, 603–605, 1957.)

Die vorliegende Arbeit gibt einen Beitrag zur Berechnung der Viskosität und der Selbstdiffusion in einem breiten Temperaturbereich. Die Untersuchungen lassen eine lineare Abhängigkeit zwischen der reduzierten Aktivierungsenergie und der Überhitzung der Schmelzen über den Schmelzpunkt erkennen. Daneben wird eine neue Gleichung zur Berechnung der Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur vorgeschlagen und dafür eine thermodynamische Deutung gegeben. Schließlich wird eine Gleichung zur Berechnung der Aktivierungsenergie abgeleitet und gezeigt, daß diese auch für die Selbstdiffusion gilt.

F. Peters (Hagen/W.)

Arndt, H. (Berlin-Lankwitz). **Verfahren zur Untersuchung metallischer Oberflächen im Auflichtmikroskop bis zur Interferenz-Kontrastmethode.** (Metall **11**, 864–868, 1957.)

Das beschriebene neue optische Kontrastverfahren ist von großer Bedeutung für das Studium der Beschaffenheit metallischer Oberflächen. Durch die Untersuchung des elektrolytischen Polierprozesses bei Kupfer und α-Messing können folgende Punkte als geklärt gelten:

Die Eigenarten des Kristallgitters üben einen Einfluß auf die geometrische Feinststruktur der polierten Oberflächen aus.

Die Geschwindigkeit der Ablösung der Atome vom Gitter ist nur dann für jedes einzelne Kristallkorn konstant, wenn das Gitter keine Fehler oder Störungen aufweist.

Mit Hilfe der Kontrastverfahren lassen sich Fehler, die durch mechanische Deformation des Kristallgitters entstehen, ohne Anwendung von Ätzverfahren feststellen.

Aus den experimentellen Befunden läßt sich jedoch noch keine Erklärung für den tatsächlichen Ablauf der Vorgänge beim elektrolytischen Polieren ableiten. Es kann nur weiterhin angenommen werden, daß es während des Poliervorganges zeitweilig zur Bindung eines dichten Filmes auf der Metalloberfläche kommt, der entscheidend für den Polierverlauf ist. *F. Peters* (Hagen/W.)

Hrbek, A. (Wittingau, Třebon/ČSR.). **Die Aktivierungsenergie der Zähigkeit metallischer Schmelzen.** (Z. Metallkde. **48**, 134–136, 1957.)

Mit Hilfe der Theorie von sich entsprechenden Zuständen wurde eine allgemeine Gleichung für die Berechnung der Aktivierungsenergie der Zähigkeit geschmolzener Metalle und Legierungen abgeleitet. Die Gültigkeit dieser Gleichung wurde durch Berechnung der Untersuchungsergebnisse verschiedener Autoren bestätigt. Die Legierungen wurden in 3 Gruppen unterteilt und der jeweilige Verlauf der Aktivierungsenergie in jeder Gruppe gedeutet.

F. Peters (Hagen/W.)

Buhl, O. u. *C. Schüler* (I. Physikal. Inst. d. Universität München). **Feldelektronenmikroskopische Beobachtung der allotropen Umwandlung von Kobalt.** (Z. Metallkde. **48**, 116–118, 1957.)

An elektrolytisch polierten Kobaltspitzen wird im Feldelektronenmikroskop mit Impulsfeld der Übergang der β-Phase in die α-Phase untersucht. Die Versuchsergebnisse werden besprochen.

F. Peters (Hagen/W.)

16. Schmiermittel und Brennstoffe

Tjabin, N. V. u. *G. V. Vinogradov* (Erdöl-Institut der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau). **Näherungsmethode für die Berechnung des Fließens von dispersen Systemen.** (Kolloidnyj Žurnal **19**, 505/10, 1957.)

An den Beispielen der plastischen Schmiermittel (in Gleitlagern) und der Asphalte (auf geneigten Oberflächen) wird die Notwendigkeit aufgezeigt, den maximalen Werten der tangentialen Spannung und der Geschwindigkeitsgradienten bei der näherungsweisen Berechnung der Fließkurven von dispersen Systemen Rechnung zu tragen.

Für das Fließdrehmoment eines plastischen, dispersen Systems, dessen Fließkurve sich durch *n-Schwedow-Bingham*-Gleichungen angenähert wiedergeben läßt, werden spezielle Ausdrücke angegeben. (Für die Rechnung wird angenommen, daß sich das plastische System im Raum zwischen zwei koaxialen Zylindern befindet.)

Die Gesetze für die Geschwindigkeitsverteilung beim Fluß einer *Newton*schen Flüssigkeit auf einer schiefen Ebene werden angegeben. Die Fließkurve für eine *Newton*sche Flüssigkeit kann durch eine Gleichung mit 2 *Newton*schen und 2 *Schwedow-Bingham*schen Anteilen dargestellt werden.

K.-C. Buschbeck (Frankfurt a. M.)

Peri, J. B. (California Research Corporation, Richmond, California). **Der Dispersionszustand seifenähnlicher Zusatzstoffe in Schmieröl und anderen Kohlenwasserstoffen.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 110–117, 1958.)

Aus Messungen mit der Ultrazentrifuge sowie Viskositätsbestimmungen folgt, daß Aerosol OT (Di-2-äthylhexylsulfobernsteinsäureester, Na-Salz) in *n*-Oktan Mizellen von der Form eines gestreckten Ellipsoids mit nahezu einheitlicher Größe bildet. Das Mizellengewicht beträgt rund 12000. Calciumpetroleumsulfonat ergibt in *n*-Dekan wahrscheinlich stäbchenförmige Mizellen von einheitlicher Größe. Das durchschnittliche Mizellengewicht nimmt mit steigender Konzentration zu. Bei Bleialkylbenzolsulfonat konnte zusätzlich festgestellt werden, daß die Form und Größe der Mizellen in *n*-Dodekan und in Schmieröl im wesentlichen gleich sind. Neben diesen Mizellen kommen öfters noch größere Aggregate vor, die offenbar durch Assoziation aus den kleineren Mizellen entstehen.

H. Lange (Düsseldirf)

Peri, J. B. (California Research Corporation, Richmond, California). **Elektronenmikroskopische Untersuchung von Dispersionen von Paraffinkettensalzen in Öl.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 37–41, 1958.)

Untersucht wurden Dispersionen von Calciumcetylphosphat, sulfuriertem Calciumalkylphenolat und Bleioleat in Kohlenwasserstoffölen. In einigen Fällen werden kugelförmige Mizellen beobachtet, deren Durchmesser etwa der doppelten Moleküllänge entspricht. In anderen Fällen erscheinen stäbchenförmige Gebilde, die offenbar aus linearen Aggregaten von Kugelmizellen bestehen. Diese Stäbchen treten manchmal zu parakristallinen Bündeln zusammen. Zwischen den Mizellen bestehen verhältnismäßig gleichmäßige Abstände von 30–50 Å. Diese werden durch ein Potentialminimum erklärt, das aus weitreichenden Attraktionskräften und aus Abstoßungskräften von kurzer Reichweite resultiert. Dabei muß die Frage, ob die Abstoßungskräfte durch ein elektrokinetisches Potential oder durch eine Solvatschicht aus Ölmolekülen bedingt sind, einstweilen offengelassen werden.

H. Lange (Düsseldorf)

Bose, A. N. und *Virendra K. Dixit* (Lucknow Univ., Lucknow, Indien). **Viskositätsmessungen nichtwäßriger Lösungen von Magnesiumcaprat und Magnesiumlaurat.** (J. Am. Oil Chem. Soc. **34**, 386 bis 388, 1957.)

Viskositätsmessungen von Magnesiumlaurat und Magnesiumcaprat in aliphatischen Alkoholen und aromatischen Kohlenwasserstoffen für verschiedene Temperaturen und Konzentrationen sollten über die Veränderungen der Mizellgröße aussagen. Da die *Arrhenius*sche Gleichung $\eta = e^{E/RT}$, welche den Zusammenhang zwischen der Viskosität und der Temperatur T angibt, von allen Meßpunkten erfüllt ist, ließ sich beweisen, daß Temperaturänderungen das Mizellwachstum nicht beeinflussen. Auch Messungen der relativen Viskositätsänderungen mit der Temperatur $d(\eta_s/\eta_0)/dt$ zeigten nur einen sehr geringen Temperaturgang und können in bezug auf die Aggregation der Seifenmoleküle im selben Sinne gedeutet werden. Die Gleichung von *Schulze* und *Blaschke* $\eta_{sp}/c = 0\,(1 + k\,\eta)_{sp}$, welche der Veränderung der Viskosität mit der Konzentration Rechnung trägt, wird von den Meßergebnissen nicht erfüllt. Daher vermuten die Autoren als Ursache ein Wachsen der Molekülgruppen mit der Konzentrationsänderung.

H. Barthel (Frankfurt a. M.)

Augustin, J. U. (Berlin) u. *A. M. D'Ans* (Berlin-Dahlem). **Kolloidaler Graphit und sein Einfluß auf Reibung und Schmierung, besonders in Verbrennungsmotoren. Teil II.** (Z. VDI **99**, 624 bis 632, 1957.)

Kolloidaler Graphit behält trotz etwa im Schmieröl enthaltener Additive seine Fähigkeit, sich auf den Laufflächen niederzuschlagen. Durch Einbau von Meßzellen in den Ölumlauf oder durch Versuche mit elektrolytischen Zellen läßt sich das nachweisen. Festhaftende Kolloidschichten lassen sich durch mechanische Verfahren, durch Graphit-Kunstharzüberzüge oder auf galvanischem Wege erzeugen. Elektronenmikroskopische Untersuchungen vermögen Aufschluß über die Veränderungen der Laufflächen durch solche Überzüge zu geben.

F. Peters (Hagen/W.)

Kay, E. u. *E. D. Tingle* (Royal Aircraft Establishment, Farborough, Hants, England). **Die Verwendung von Polytetrafluoräthylen als Schmiermittel.** (Brit. J. Appl. Phys. **9**, 17–25, 1958.)

Die Verwendung von Polytetrafluoräthylen in massiver Form für Lager ist wegen dessen geringer Stärke und schwacher Wärmeleitfähigkeit begrenzt. Es werden Versuche beschrieben, bei denen diese Schwierigkeiten durch das Auftragen dünner Filme von Polytetrafluoräthylen auf Metallsubstrate umgangen wurden. Reibungsmessungen unter den

verschiedensten Bedingungen zeigten, daß zähe Filme mit geringem Reibungskoeffizienten und von hoher Belastbarkeit herstellbar sind. Diese Eigenschaften lassen sich beträchtlich durch Oberflächenphosphatierung vor Anwendung von Polytetrafluoräthylen verstärken.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

17. Anstriche, Lacke, Harze, Wachse

Mason, P., E. N. Thrower* u. *L. M. Smith* (Road Res. Lab. Harmondsworth, Middx., England). **Der Einfluß von Gummi auf die Sprödigkeit und Zähigkeit bituminöser Materialien. (J. Appl. Chem. **7**, 451–459, 1957.)

Die Sprödigkeit und Formbeständigkeit von Gummi-Bitumen und von Gummi-Bitumen enthaltendem Sand-Asphalt wurde untersucht und mit den Daten ähnlicher gummifreier Materialien verglichen. Die Sprödigkeitsuntersuchungen wurden bei 0°, die Formbeständigkeitsuntersuchungen bei 25° (Bitumen) bzw. 45° (Sand-Asphalt) durchgeführt. Dabei ergab sich, daß durch den Zusatz von Gummi der Formveränderungswiderstand unter den Versuchsbedingungen erhöht und gleichzeitig die Sprödigkeit bei tiefen Temperaturen verringert wird. Es wird angenommen, daß, auch wenn etwas Gummi als getrennte Phase vorhanden ist, diese Änderungen der normalen Bitumeneigenschaften mindestens zum Teil auf eine molekulare Dispersion des Gummis zurückzuführen ist.

R. Warncke (Frankfurt a. M.)

18. Netz-, Wasch- und Reinigungsmittel

Ludeman, H. A., J. A. Balog und *J. C. Sherill* (Detergency Research Laboratories, Texas Woman's University, Denton, Texas). **Ermittlung des Waschvermögens einer Reihe von Alkylbenzolsulfonaten mit einer Ultraschallmethode.** (J. Amer. Oil Chem. Soc. **35**, 5–8, 1958.)

Eine Anzahl von reinen Natriumalkylbenzolsulfonaten mit geradkettigen und verzweigten Alkylgruppen, welche 6 bis 18 C-Atome enthielten, wurde dargestellt. Das Waschvermögen dieser Produkte an künstlich angeschmutzter Baumwolle wurde mit einer Apparatur bestimmt, bei welcher die für den Waschvorgang erforderliche Energie in Form von Ultraschall zugeführt wird. Die geradkettigen Verbindungen haben im allgemeinen ein besseres Waschvermögen als die mit verzweigter Kette. Eine ausgeprägte Waschwirkung zeigen nur Produkte mit mindestens 10 C-Atomen in der Alkylgruppe. Oberhalb von 14–16 C-Atomen macht sich die schlechte Löslichkeit in einem Absinken des Waschеffektes bemerkbar.

H. Lange (Düsseldorf)

Stillo, H. S. und *R. S. Kolat* (Technical Service and Development Laboratory, The Dow Chemical Company, Bay City, Michigan). **Die Wirkungsweise von Mitteln, die das Wiederaufziehen von Schmutz verhindern, in Waschmittellösungen.** (Text. Res. J. **27**, 949–961, 1957.)

Die Wirksamkeit verschiedener Mittel zur Verhinderung des Wiederaufziehens von Schmutz auf Textilmaterial in Waschflotten wurde bestimmt, ebenso die elektrophoretische Beweglichkeit dieser Mittel in wäßrigen Lösungen sowie von darin dispergiertem Ruß. Die untersuchten Produkte waren Natriumcarboxymethylzellulose, Natriumalginat, Polyvinylpyrrolidon, Polyäthylenoxyd und Proteine. Die Wirkung der ionogenen Mittel wird mit einer Erhöhung der elektrischen Abstoßungskraft zwischen Faser und Schmutz erklärt. Dabei wird angenommen, daß die Abstoßung am stärksten ist, wenn die elektrokinetischen Potentiale an der Faser und am Schmutz gleich groß sind. Bei zunehmender Differenz zwischen den beiden Potentialen soll trotz gleichen Ladungsvorzeichens eine auf eine induzierte Gegenladung zurückzuführende elektrische Anziehung resultieren. Die Wirkung nicht oder schwach ionogener Mittel wird auf eine Herabsetzung der nichtelektrischen Anziehungskräfte oder auf eine Zunahme ebenfalls nichtelektrischer Abstoßungskräfte zurückgeführt.

H. Lange (Düsseldorf)

Rösch, M.* (Textilchem. Lab. der Firma Chemische Fabrik Stockhausen, Krefeld). **Über die kritische Konzentration der Waschwirkung. (Textil-Praxis **13**, 288–292, 1958.)

An künstlich angeschmutzter Baumwolle und Wolle wurde die Waschwirkung verschiedener technischer Waschrohstoffe, und zwar anionaktiver und nichtionogener, in Abhängigkeit von der Konzentration in neutralen, alkalischen und sauren Flotten ermittelt. Die erhaltenen Kurven beginnen im allgemeinen mit einem steilen Anstieg, um bei weiterer Konzentrationserhöhung erheblich abzuflachen. Der Bereich stärkster Kurvenkrümmung zwischen steilem und flachem Anstieg wird als „kritischer Konzentrationsbereich" angesehen. Dieser Bereich liegt in neutralen und alkalischen Flotten bei Baumwolle für alle verwendeten synthetischen Waschmittel zwischen 1 und 2 g/l. Für saure Flotten sind die Ergebnisse weniger einheitlich. An Wolle ergaben sich bei den einzelnen Waschmitteln sehr verschiedene Werte für den kritischen Bereich; die sind im allgemeinen niedriger als an Baumwolle. Der Einfluß von Säure oder Alkali ist bei Wolle je nach der Art des Waschmittels sehr unterschiedlich. Bei Seife lag der kritische Bereich meistens höher als bei den synthetischen Waschmitteln. In vielen Fällen stimmen die gefundenen kritischen Bereiche ungefähr mit der kritischen Mizellbildungskonzentration überein.

H. Lange (Düsseldorf)

19. Industrielle Verfahrenstechnik

Gelpi, L. u. *P. Imbert.* **Verwendung von Gerbstoffen in Bohrschlämmen.** (Chimie & Industrie **79**, 11–14, 1958.)

Viskosität und Thixotropie von Bohrschlämmen lassen sich durch die Zugabe von Gerbstoffen regulieren. Es wurde nun ein „DREX" genannter Gerbstoff aus Erdnußbäumen mit besonders günstigen Eigenschaften hierfür gewonnen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Greer, A. H., A. B. Mindler u. *J. P. Termini* (The Permutit Co., Div. of Pfaudler Permutit, Inc., New York, N.Y., USA). **Ein neues Ionenaustauscherharz für die Uranrückgewinnung.** (Ind. Eng. Chem. **50**, 166–170, 1958.)

Die Eigenschaften eines neuen zum Zwecke der Uranwiedergewinnung entwickelten Ionenaustauscherharzes wurden bestimmt. Permutit SK- und Permutit SKB-Harz besitzen Urankapazitäten von über 70 g Uranoxyd pro Liter und haben eine große Uranadsorptionsgeschwindigkeit mit einem Durchbruchsvolumen von über 50% des Sättigungsvolumens. Sie werden besonders bei Verwen-

dung von Nitrat schnell und vollständig eluiert und sind chemisch und physikalisch sehr beständig. Die neuen Harze versprechen einige Vorteile bei der Anwendung gegenüber den konventionellen stark basischen Anionenaustauschern und lassen eine wirksamere Rückgewinnung des Urans erwarten.

G. Reske (Frankfurt a. M.)

Clement, M. (Goslar). **Verwendung neuer Flokkungsmittel zur Verbesserung des Klär- und Filtereffekts bei der Aufbereitung der Rammelsberger Erze.** (Erzmetall **10**, 421, 1957.) (6½ S.)

Neben organischen und anorganischen Elektrolyten werden in steigendem Maße hochpolymere Stoffe zur Verbesserung des Klär- und Filtereffektes von Trüben verwendet. Sie wirken in Eindicken verbessernd auf die Koagulation und beschleunigend auf die Sedimentation derFeststoffteilchen.

Bei der Filterung von Erztrüben vermindern sie die Viskosität der aus dem Filtergut austretenden Flüssigkeit, indem sie die hydrophoben Eigenschaften der Feststoffteilchen erhöhen.

Bei der Aufbereitung der Rammelsberger Erze ist das Eindicken der Trübe zwischen den Flotationsstufen von Bedeutung, um günstige Bedingungen bezüglich der Trübedichte zu haben und das Überlaufwasser im Betrieb wieder verwenden zu können. Eine Verbesserung der Absitzgeschwindigkeit der Feststoffe wird durch Zugabe von Separan erreicht.

Bei der Eindickung von Bergetrübe ist die Verwendung von Gelatine wirtschaftlicher als Separan. Bei der Filterung der Konzentrate aus Rammelsbergerzen machen sich beim Schwerspat und insbesondere beim Pyritkonzentrat der hohe Feinheitsgrad (90% unter 42 μ) und der Anteil an feinem Tonschiefer erschwerend bemerkbar. Bei der Schwerspatfilterung kann mit Hilfe von Separan und Tween ein gut weiterverwendbares Filterprodukt erhalten werden. Bei der Filterung von Pyritkonzentrat kann erst unter Zugabe größerer Mengen von Separan zum Konzentrat-Eindicker und Tween zum Filtertrog der Nässegehalt herabgesetzt werden, so daß sich das Konzentrat ohne Schwierigkeit weiterverwenden läßt.

Versuche unter Verwendung von Aktivkohle und unter Verwendung von Wärme durch Dampfeinleitung in die Trübe waren wenig erfolgreich.

F. Peters (Hagen/W.)

20. Sonstiges

Wendler, L.* (Ustav nerudných surovin, Karlovy Vary, Tschechoslowakei). **Rheologie von Bohrspülmittel. (Silikáty **2**, 34–39, 1958.)

Behandlung der grundlegenden rheologischen Eigenschaften von Bohrspülmitteln, wie Stabilität, Viskosität, Thixotropie und Filtration. Die wichtigsten Faktoren zur Beeinflussung dieser Eigenschaften sind: Art und Konzentration von Elektrolyten und organischen Reagenzien, mineralogische Zusammensetzung und Partikelgröße des Tones sowie Dichte der Suspensionen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Bennet, M. C. (Dept. of Sugar Chemistry & Technology, Imperial College of Tropical Agriculture, Trinidad). **Verhalten von adsorbiertem Protein in Zuckerrohrsaft.** (J. Coll. Sci. **12**, 434 bis 451, 1957.)

Zuckerrohrsaft ist eine elektrophoretisch homogene Suspension. Das an den Teilchenoberflächen adsorbierte Protein wird durch die hohe Konzentration von Rohrzucker stabilisiert. Beim Verdünnen steigt jedoch der p_H des isoelektrischen Punktes unter Denaturierung. Durch Waschen mit der Zentrifuge wird das adsorbierte Protein von den Chloroplasten, aber nicht von den Wachsteilchen, die im System vorhanden sind, entfernt. Die Adsorptionskurven zeigen minimale Proteinlöslichkeit in der Nähe des isoelektrischen Punktes und infolge Kalziumphosphatfällung oberhalb p_H 6 eine Zunahme des Bereiches der adsorbierenden Teilchen. Das Verhalten der Lösung beim Kochen und die Wirkung von Formaldehyd werden geschildert.

R. Duden (Frankfurt a. M.)

Lehmann, J. (Rugowski-Inst. f. Elektrotechnik, Techn. Hochsch. Aachen). **Die Abhängigkeit der elektrischen Leitfähigkeit hygroskopischer Faserstoffe vom Wassergehalt.** (Naturwiss. **45**, 35–36, 1958.)

Deutung dieser Abhängigkeit bei Fasern aus Holz, Papier, Wolle, Seide, Zellulose, Baumwolle, Kollagen, Gelatine usw. aus der *übermolekularen Struktur*. Die erste die Leitfähigkeit nur wenig beeinflussende Feuchte wird durch Chemosorption vornehmlich von amorphen Zwischenbereichen aufgenommen, das weitere Wasser bis zur Sättigung durch Kapillarkondensation in die intermicellaren Spalten eingelagert. Für die Abhängigkeit wird eine experimentell an Gelatine bestätigte Formel aus den spezifischen Widerständen des Feuchtkörpers und des Trockengerüstes, wie der gesättigten Fasern, dem Füllungsgrad der Mizellarspalten und einer möglichen Schichtzahl in den Spalten abgeleitet.

H. H. Pfeiffer (Bremen)

Craik, D. J. u. *P. M. Griffiths* (Dept. of Phys., Univ. of Nottingham, England). **Ein neues zur Erzeugung von Bitter-Figuren geeignetes Kolloid.** (Proc. Phys. Soc. B **70**, 1000–1002, 1957.)

Beschreibung der Herstellung eines Fe_3O_4-Soles, das sich zur Erzeugung von *Bitter*-Figuren bei Strukturuntersuchungen von ferromagnetischen Substanzen eignet. Gegenüber den bis jetzt gebräuchlichen Solen ist es auch bei bis zu halbstündiger Analysendauer verwendbar und läßt sich bequem und ohne Hinterlassung von Flecken wieder von den untersuchten Metalloberflächen entfernen.

E. Ühlein (Frankfurt a. M.)

Für die Schriftleitung verantwortlich: Für Originalarbeiten Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn und für Referate und Berichte Dr. E. Ühlein, Frankfurt/M.
Anzeigenverwaltung: Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West, Georg-Speyer-Straße 76
Verlag von Dr. Dietrich Steinkopff, Darmstadt, Holzhofallee 35
Satz und Druck: Universitätsdruckerei Mainz GmbH

MITTEILUNGEN
DER
KOLLOID-GESELLSCHAFT

Vorsitzender: Prof. Dr. H. Erbring-Köln
Geschäftsstelle: Köln-Brück, Wiehler Str. 7, Tel. 873533
Zahlungen erbeten an: Kolloid-Gesellschaft e. V., Köln-Brück, Postscheckkonto Dortmund Nr. 82473

Neue Folge Nr. 28 September 1958

Ehrungen

H. Bretschneider, Dr. phil. Dipl.-Chem., Senator E. H., geschäftsführendes Vorstandsmitglied der Dechema, Frankfurt/M., wurde für seine Verdienste um das chemische Apparatewesen besonders für den Ausbau der Dechema und seine Bemühungen um die Zusammenarbeit der wissenschaftlich-technischen Vereine Europas die Dechema-Medaille verliehen.

H.-P. Kaufmann, emerit. Prof. Dr. h. c., Münster, wurde im Anschluß an die von ihm an den Univers. Kairo und Alexandria gehaltenen Vorträge zum Ehrenmitglied der Pharmazeut. Gesellschaft Ägyptens ernannt.

W. Klemm, Prof. Dr. phil. Dr. rer. nat. h. c., Direktor des Inst. für Anorgan. Chemie der Univers. Münster/Westf., wurde zum Mitglied des Verwaltungsrates der Maison de la Chemie gewählt.

A. Knappwost, Dr.-Ing., apl. Prof. für Physikal. Chemie an der Univers. Tübingen, wurde für seine Arbeiten auf dem Gebiet des Ionenaustausches an der Knochen- und Zahnsubstanz der Rolex-Orca-Preis 1958 auf dem V. Kongreß des „Organisme Européen de Coordination des Recherches sur le Fluor et la Prophylaxie de la Carie Dentaire" in Brüssel verliehen.

Das Ordenskapitel der Friedensklasse des Ordens „Pour le mérite" wählte den Direktor des Instituts für Chemie im Max-Planck-Institut für medizinische Forschung zu Heidelberg Prof. Dr. phil. *Richard Kuhn* neu in den Orden.

Der em. Ordinarius für organische Chemie an der Eidgenössischen Technischen Hochschule Zürich Prof. Dr. Dr. h. c. *Leopold Ruzicka*, Träger des Nobelpreises für Chemie 1939 (gemeinsam mit *Adolf Butenandt*), wurde von der Royal Chemical Society durch Verleihung der Faraday-Medaille ausgezeichnet. Die sowjetische Akademie der Wissenschaften wählte ihn zum auswärtigen Mitglied.

A. Simon, Prof. Dr. phil. habil., Direktor des Inst. für Anorgan. und Anorgan.-Techn. Chemie der T. H. Dresden, wurde anläßlich seines 65. Geburtstages für seine hervorragenden Arbeiten auf dem Gebiet der Anorgan. Chemie und der Ramanspektroskopie anorganischer Verbindungen der Dr.-Ing. E. h. der T. H. Darmstadt verliehen.

Ernennungen

Klaus Schäfer, Prof. Dr., Direktor des Inst. für Physical. Chemie der Univers. Heidelberg, wurde auf der 57. Hauptversammlung der Deutschen Bunsengesellschaft in Würzburg als Nachfolger von Prof. Dr. phil. nat. Dr. rer. nat. h. c. Dr.-Ing. E. h. TH. *Goldschmidt* zum Präsidenten der Gesellschaft gewählt.

O. Süss, Dr.-Ing., stellv. wissenschaftl. Leiter bei der Fa. Kalle & Co., Wiesbaden-Biebrich, habilitierte sich für das Fach „Organ-Chemie" an die Univers. Mainz.

Berufungen, Sonstiges

H. Auterhoff, Dr. rer. nat., a. o. Prof. für Pharmazie, Tübingen, hat einen Ruf auf den ordentl. Lehrstuhl für Pharmazeut. Chemie der T. H. in Braunschweig erhalten.

F. Weygand, Prof. Dr., Berlin, Direktor des Organ.-Chem. Inst. der Techn. Univers. Berlin, hat den Ruf an die Univers. Bonn abgelehnt und wird einem Ruf an die T. H. in München als Nachfolger von Prof. Dr. *St. Goldschmidt* folgen.

E. Wicke, Dr., o. Prof. für Physikal. Chemie und Direktor des Inst. für Physikal. Chemie der Univers. Hamburg, erhielt einen Ruf an die Univers. Münster.

Eingeladen

F. Cramer, Dr., Doz. am Chem. Inst. der Univers. Heidelberg, von der Polnischen Akademie der Wissenschaften zu einer Vortragsreise nach Polen mit Vorträgen in Warschau, Krakau, Lodz und Posen.

A. Henglein, Dr., Privatdoz., Inst. für Physikal. Chemie und Kolloidchemie der Univers. Köln, zu Vorträgen auf der Gordon Research Conference on Radiation Chemistry, auf dem Intern. Congress on Radiation Research und vor der American Chemical Society in Texas.

Dozent Dr. *E. Matijević*, Zagreb, hat eine Einladung als Visiting Research Professor am Clarkson College of Technology in Potsdam, N. Y., USA, erhalten.

H. Zahn, Dr., Leiter des Deutschen Wollforschungsinst., an der T. H. Aachen und a. o. Prof. für Textilchemie dortselbst, zu einem Vortrag auf einer Gordon Research Conference, New London.

Geburtstage

A. Engelhardt, Dr. phil., Laboratoriumsvorstand und Inhaber des Laborat. für Adsorptionstechnik GmbH. Bad Homburg v. d. H., der sich um die chemische Technologie der Aktivkohle und ihrer Anwendungen besonderer Verdienste erworben hat, vollendet am 16. September 1958 sein 70. Lebensjahr.

K. Fischbeck, Dr. phil., a. o. Prof. für Physikal. Chemie an der Univers. Heidelberg, wissenschaftl. Mitarbeiter der Dechema, Frankfurt/M., bes. bek. als Herausgeber der „Rechentafeln für Chemiker" (*Küster-Thiel-Fischbeck*), der Dechema-Monographien und als Leiter des Vortragswesens der Dechema, feierte am 15. August 1958 den 60. Geburtstag.

Otto Fuchs, Dr.-Ing., Konstanz, ehem. Prof. für Chem. Technologie an der T. H. Darmstadt, später bei der Degussa, Werk Konstanz, jetzt als Industrieberater tätig, feierte am 29. Juli 1958 den 65. Geburtstag.

E. Thilo, Prof. Dr. phil., Direktor des Inst. für Anorgan. Chemie der Deutschen Akademie der Wissenschaften zu Berlin und Ordinarius für Anorg. Chemie der Humboldt-Univers. Berlin, bek. durch seine Arbeiten über hochmolekulare anorganische Verbindungen, inbes. über kondensierte Phosphate, feierte am 27. August 1958 den 60. Geburtstag.

Prof. Dr. *K. Hess*, Rubi bei Oberstdorf, feiert am 5. Oktober seinen 70. Geburtstag. Prof. *Hess* hat auf unseren letzten Hauptversammlungen verschiedentlich über seine Forschungsergebnisse berichtet. Die Kolloid-Gesellschaft gratuliert ihrem langjährigen Mitglied.

Gestorben

H. Elling, Dr. phil., Direktor, Chemiker und Leiter der Forschungsabteilung V, Vereinigte Glanzstoff-Fabriken A. G., Wuppertal-Elberfeld, Oberbruch Bez. Aachen, Mitglied der Kolloid-Gesellschaft, am 15. Juni 1958 im 65. Lebensjahr.

Walter Ostwald, Obering. u. Chemiker, selbst. Schriftsteller, Heppenheim/Bergstr., Sohn von *Wilhelm Ostwald*, Bruder von *Wolfgang Ostwald*, bek. durch zahlreiche populäre Veröffentlichungen auf dem Gebiet der Kraftstoffe, am 12. Juli 1958 im Alter von 72 Jahren.

Neue Mitglieder

The Chemstrand Corporation (Department Technical Information) Decatur, Alabama.

Härtel, Martin, Diplom-Chemiker, Oberkassel-Römlinghoven/Rh., Wiesenstr. 22.

Kanamaru, Prof. Dr. Kisou, Tokyo Kogyo Daigaku (Tokyo Institute of Technology) Ookayama, Meguro-ku, Tokyo, Japan.

Schroeder, Hans, O. Dipl.-Ing., Köln-Lindenthal, Schließfach 182.

Traitteur, Dr. *Heinz*, München 8, Berg am Laim-Str. 4.

Ühlein, Dr. *Erhard*, Dipl.-Chemiker, Frankfurt/M. W 13, Schloß-Str. 61.

Wenning, Dr. *Heinrich*, Marl Kr. Recklinghausen, Höchster Str. 6.

Termine

23. — 30. September

Dritter Internationaler Rheologie-Kongreß

Bad Oeynhausen

Präsident des Kongresses ist Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg

28. Sept. – 2. Oktober

Gesellschaft Deutscher Naturforscher und Ärzte
(Bonn, Meckenheimer Allee 168).
100. Tagung Deutscher Naturforscher und Ärzte
Ort: Wiesbaden

29. September

Gesellschaft Deutscher Chemiker
(Frankfurt/M., Karlstr. 21)
Vortragstagung im Rahmen der 100. Naturforscher-Versammlung
Ort: Wiesbaden

22.–27. September

Deutsche Gesellschaft für Photographie e. V.
(Köln, Hahnenstr. 1)
IV. Internationaler Kongreß für Kurzzeitphotographie und Hochfrequenzkinematographie
Ort: Köln

30. Sept. – 2. Oktober

Deutsche Gesellschaft für Mineralölwissenschaft und Kohlechemie
(Hannover, Wiesenstr. 1)
Jahrestagung
Ort: Goslar

5.–8. Oktober

Verein Deutscher Ingenieure, Fachgruppe Verfahrenstechnik
(Frankfurt/M., Rheingauallee 25)
Jahrestreffen
Ort: Berlin

20.–23. Oktober

Seventh National Clay Conference
U. S. National Museum
Ort: Washington, D. C.

26.–31. Oktober

Deutsche Gesellschaft für Fettwissenschaft
(Münster/W.)
Vortragstagung
Ort: Köln

28. Oktober – 1. November

Chemische Gesellschaft in der Deutschen Demokratischen Republik
(Berlin W 8, Unter den Linden 68–70)
Hauptjahrestagung. Thema: „Katalyse"
Ort: Leipzig

5.–7. November

Verein Deutscher Ingenieure, Verfahrensgruppe Staubtechnik
(Düsseldorf, Prinz-Georg-Str. 77/79)
Jubiläumstagung: „30 Jahre Staubtechnik"
Ergebnisse und Ausblicke
Ort: Bad Godesberg

1959 **August/September**

30. August – 6. September

Internationale Union für Reine und Angewandte Chemie
(Auskunft durch: Gesellschaft Deutscher Chemiker, Frankfurt/M., Karlstr. 21)
17. Internationaler Kongreß für Reine und Angewandte Chemie
Ort: München

Für den Inhalt verantwortlich: Prof. Dr. H. Erbring, Köln-Brück, Wiehler Straße 7

Dritter Internationaler Rheologie-Kongreß

Präsident:
Prof. Dr. F. H. Müller-Marburg

Schatzmeister:
Dir. Prof. Dr. H. Sachsse-Frankfurt/Main-Höchst

Kongreß-Sekretär:
Dr. W. Meskat-Dormagen bei Köln, Bahnhofstraße 9

Termin:
23. bis 30. September 1958

Ort:
Bad Oeynhausen, Kurhaus

Anmeldungen
an das Kongreß-Sekretariat (s. o.) erbeten

Teilnehmergebühren:
Einzelteilnehmer DM 40,—, Damen DM 10,—, Studenten und Teilnehmer, die sich noch in der wissenschaftlichen Ausbildung befinden, DM 20,—. Gegen einen zusätzlichen Betrag von DM 18,— erhalten die Teilnehmer RHEOLOGICA ACTA, Band 1, Heft 2—3 (1958), das sämtliche bis zum 15. 6. 1958 vorliegende Kongreßvorträge bereits gedruckt enthält, automatisch bei Eintreffen.

Überweisungen
auf das Konto Dresdner Bank AG., Filiale Höchst (Main); Frankfurt (M.)-Höchst – Rheologie-Kongreß 1958 – Nr. 556 504 – erbeten.

Vortrags-Sektionen:

Theoretische Grundlagen der Rheologie
Meßtechnik
Meßergebnisse
Verfahrenstechnische Anwendung
Biorheologie
Nomenklaturfragen

Die Begrüßungsansprachen, Diskussionen, sowie sämtliche nicht rechtzeitig eingegangene Vorträge werden in einem weiteren Heft der RHEOLOGICA ACTA publiziert, das auf der Tagung zur Subskription aufgelegt sein wird.

Fortschritte der physikalischen Chemie

Herausgegeben von
Prof. Dr. W. Jost-Göttingen

Band 1: W. Jost, **Diffusion.**
Methoden der Messung und Auswirkung.
X, 177 Seiten mit 57 Abb. 1957.
Kart. DM 25,–

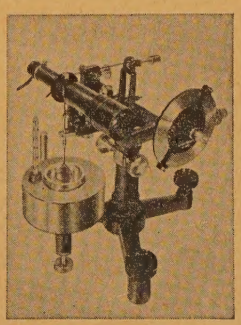
Band 2: H. Röck:
Ausgewählte moderne Trennverfahren zur Reinigung organischer Stoffe.
VIII, 149 Seiten mit 114 Abb. 1957.
Kart. DM 24,–

Band 3:
E. F. Greene und J. P. Toennies:
Chemische Reaktionen in Stoßwellen
Übersetzt von H. G. Wagner
ca. XII, 160 Seiten mit 83 Abb. 1958.
Kart. ca. DM 35,–

Band 4: B. Honigmann:
Gleichgewichts- und Wachstumsformen von Kristallen
XII, 161 Seiten mit 80 Abb. 1958.
Kart. DM 26,–

Kostenloser Prospekt auf Anforderung

Dr. Dietrich Steinkopff Verlag
Darmstadt



KRÜSS

Mikro-Photometer
Monochromatoren
Spektrographen
Spektroskope
Kolorimeter
Tensiometer
Photometer

A. KRÜSS
HAMBURG 39a
Gertigstraße 31

Interfacial-Tensiometer nach Lecomte du Noüy zum Messen der Oberflächen- und Grenzflächenspannungen von Flüssigkeiten.

FILED IN STACKS
NOV 3 1958
18 DEC 30

Mitarbeiter-Bedingungen:

Manuskripte von **Originalbeiträgen** und **wissenschaftlichen Kurzberichten** sind zu senden an:
Prof. Dr. F. H. Müller, Marburg/Lahn, Calvinstr. 14 oder
Prof. Dr. J. Stauff, Bad Soden (Taunus), Waldstr. 25a.
Berichte, Sammelreferate und **Referate** an:
Dr. E. Ühlein, Frankfurt a. M.-West, Schloßstr. 61.
Patentberichte an:
Prof. Dr. Dr. J. Reitstötter, München 15, Pettenkoferstr. 21.
Rezensionsexemplare und **sonstige redaktionelle und geschäftliche Mitteilungen** an:
Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35.

Der Eingang der Manuskripte wird umgehend bestätigt. Ihr Inhalt muß — außer im Fall der Berichte — unveröffentlicht sein. Die Verantwortung für den Inhalt tragen die Autoren selbst.
Eine Honorierung findet nicht statt, außer bei angeforderten Sammelreferaten und Tagungsberichten.
75 Sonderdrucke erhalten die Autoren frei, weitere Exemplare auf ausdrücklichen Wunsch gegen Berechnung.
Die Manuskripte müssen leserlich und einseitig mit Schreibmaschine in deutscher, englischer oder französischer Sprache abgefaßt sein. In Fällen, bei denen zur Vermeidung langer Korrekturfristen (Übersee) die Korrektur von der Redaktion erledigt werden soll, ist zweckmäßigerweise das Manuskript im Doppel einzusenden. Eine kurze Zusammenfassung ist anzufügen. Abbildungen sind mit Legenden zu versehen und als klischierfähige Zeichnungen einzureichen, in denen die Beschriftung mit weichem Bleistift eingetragen ist. Formeln bitte deutlich schreiben, insbesondere griechische Buchstaben und Indices. Die Zahl der Abbildungen und Tabellen ist auf das unbedingt Notwendige zu beschränken. Nicht diesen Bedingungen entsprechende Manuskripte werden zurückgesandt.
Für Literaturangaben gelten die üblichen Regeln. Literaturverzeichnis ist am Schluß zusammenzufassen.
Wissenschaftliche Kurzberichte (Umfang bis zu 2 Schreibmaschinenseiten) erscheinen im allgemeinen innerhalb eines Monats.
Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor. Es ist ferner ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages nicht gestattet, Photokopien, photographische Vervielfältigungen, Mikrofilme u. ä. von der Zeitschrift, von einzelnen Beiträgen, oder von Teilen daraus anzufertigen. Die Kosten für nachträgliche Autorenkorrekturen erreichen häufig ein für den Verlag untragbares Maß. Autorenkorrekturen-Kosten können daher nur bis zu einem Betrag von 10% der gesamten Satzkosten vom Verlag getragen werden. Darüber hinaus entstehende Autorenkorrekturen werden dem Autor in Rechnung gestellt.

Geschäftliche Bedingungen:

Die Kolloid-Zeitschrift erscheint monatlich in 1 Heft zu 96 Druckseiten, 2 Hefte bilden einen Band. Preis des Bandes DM 24,—. Jährlich erscheinen 6 Bände. Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. Die Zeitschrift wird automatisch zur Fortsetzung weiter geliefert, sofern nicht vier Wochen vor Schluß des Berechnungszeitraumes eine Abbestellung vorliegt. Die Zeitschrift ist durch alle Buchhandlungen des In- und Auslandes sowie durch den Verlag zu beziehen. — Alle geschäftlichen Mitteilungen werden an den **Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, Holzhofallee 35**, Telefon 2966, erbeten. Schriftverkehr betr. Anzeigen ist direkt mit der **Anzeigenverwaltung Dr. Karl Niedermeyer, Frankfurt a. M.-West**, Georg-Speyer-Straße 76, Fernruf 775036 (Postscheckkonto Frankfurt a. M. 19383) zu führen.

Zahlungen für den Dr. Dietrich Steinkopff Verlag, Darmstadt, können auf nachstehende Konten geleistet werden:
Postscheckkonto Frankfurt/M. Nr. 95697, Deutsche Bank Darmstadt Nr. 46626

Abkürzung des Titels dieser Zeitschrift für Literaturnachweise: Kolloid-Z.

Printed in Germany